



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сборник материалов международной
научно-технической конференции
молодых ученых и специалистов

16-19 мая 2011 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Сборник материалов международной научно-технической конференции
молодых ученых и специалистов*

16-19 мая 2011 г.

Красноярск
СФУ
2011

УДК 669.2/.8

ББК 34.3

А 43

А 43 Актуальные вопросы металлургии цветных металлов: сб. материалов / отв. за вып. А.В. Чубаров. - Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. – 104с.

ISBN 978-5-7638-2275-5

Сборник включает в себя материалы докладов, представленных на Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов» (Красноярск, 16-19 мая 2011 г.). В докладах затрагиваются вопросы теоретических и практических основ извлечения цветных металлов из рудного, вторичного и техногенного сырья, обсуждаются экологические проблемы металлургических производств, приводятся результаты исследований в области химии цветных металлов.

В статьях сохранен авторский стиль.

Сборник предназначен для ученых, преподавателей, аспирантов, специалистов предприятий цветной металлургии, студентов, широкого круга читателей, интересующихся вопросами химии и технологии производства цветных металлов.

УДК 669.2/.8

ББК 34.3

ISBN 978-5-7638-2275-5

© Сибирский
федеральный
университет, 2011

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРИМЕРЕ ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

Хмелев Н.Б., Курские В.В., Оберман А.В., Соломатов В.В.

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н.Гулидова»,
г. Красноярск, Россия*

Технологии получения аффинированных металлов платиновой группы (МПГ), применяемые на ОАО «Красцветмет», связаны с образованием твердых, жидких и газообразных отходов. Поэтому экологические проблемы во все периоды развития завода являются задачей первой важности. Целью настоящей работы была разработка нового способа обезблагораживания и утилизации промышленных стоков аффинажного производства.



Рис.1. Действующая схема утилизации промышленных стоков аффинажного производства в ОАО «Красцветмет»

По действующей технологии, приведенной на рис. 1, производственные растворы после извлечения из них основной массы платиновых метал-

лов направляют на цементацию. Полученные после такого обезблагораживания растворы представляют собой высокоминерализованные так называемые «богатые» стоки, в которых в значительных количествах присутствуют железо, цветные металлы, а также хлорид- и сульфат-ионы. Далее «богатые» стоки направляют на нейтрализацию известковым молоком, отгонку в газовую фазу аммиака и фильтрование. Образующиеся кеки частично реализуются строительным организациям, где применяют в производстве строительных растворов и асфальтобетона, но для этого их необходимо дополнительно отмывать, сушить и измельчать. Остальная часть кеков направляется на захоронение в специальное хранилище, на содержание которого завод тратит большие средства. «Богатые» стоки после фильтрования упаривают (1) с получением рассола хлоридных солей натрия и кальция, применяемого для коагуляции латексов и в производстве строительных материалов, а также соли – хлорида натрия, который используют в процессе водоподготовки на тепловых электростанциях и для уменьшения обледенения дорог в зимнее время.

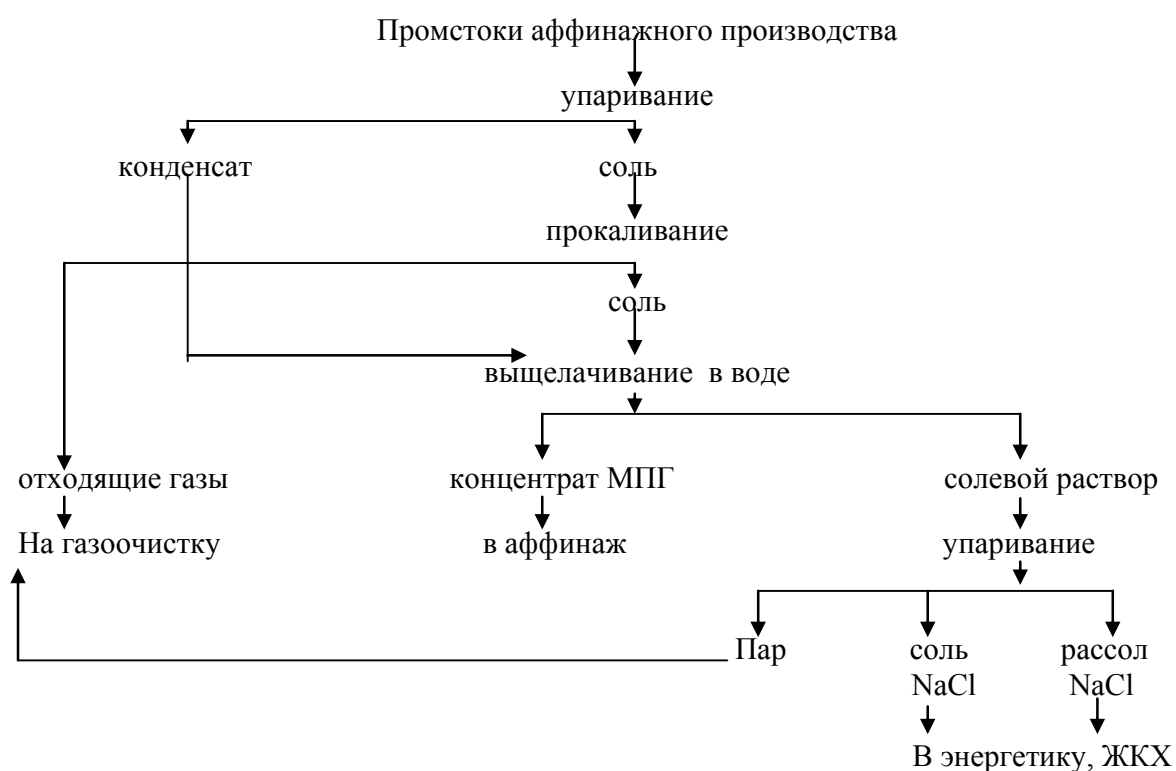


Рис.2. Предлагаемая схема утилизации промышленных стоков аффинажного производства

В качестве альтернативной технологии утилизации промышленных стоков аффинажного производства была предложена схема, приведенная на рис. 2, включающая упаривание «богатых» стоков с получением твердого продукта (соли) и последующее его прокаливание. При этом благород-

ные и неблагородные металлы сначала концентрируются в виде хлоридных солей, а затем под воздействием температуры разлагаются до нерастворимых оксидов. На стадии выщелачивания хлорид натрия переходит в водную фазу с образованием солевого раствора, а благородные металлы остаются в нерастворимом остатке – концентрате МПГ, который направляют на обогатительную плавку. Следует отметить, что образующийся в результате упаривания конденсат с незначительным содержанием МПГ возможно использовать в качестве растворителя при выщелачивании.

Для определения оптимальных параметров проведения технологических операций были проведены лабораторные исследования с использованием трех партий промышленных стоков аффинажного производства, характеристики которых и содержание благородных металлов в них приведены в таблице 1. Пробы растворов упаривали в ротационном испарителе при температуре 90-100°C до солей, которые сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы, а затем взвешивали. Полученную соль прокаливали в муфельной печи при температурах 450 и 600°C, взвешивали, и затем растворяли в воде при комнатной температуре, перемешивании и соотношении Т:Ж=1:5. Исходные растворы, конденсаты и солевые растворы анализировали с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «X-Series». Для определения содержания металлов в полученных солях и концентратах МПГ навески твердых продуктов растворяли в царской водке, и растворы анализировали методом плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Таблица 1. Содержание благородных металлов в растворах и характеристики исходных растворов (перед упариванием)

Партия №	Плотность, г/см ³	рН	ОВП, мВ	Содержание, мг/л;						
				Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
1	1.18	3.7	195	2.76	0.51	0.219	6.75	0.195	0.021	0.36
2	1.20	3.6	150	1.17	0.141	0.36	12.06	0.99	0.174	0.273
3	1.21	3.0	250	2.46	0.213	0.282	12.03	0.261	0.057	0.57

В таблице 2 приведено содержание благородных металлов в солевом растворе, а в таблице 3 массовая доля ценных компонентов в концентратах МПГ, полученных после выщелачивания в воде солей, предварительно выдержанных при температурах 100, 450 и 650°C до постоянной массы. Результаты указывают на снижение содержания МПГ в растворах при повышении температуры прокаливания соли. В то же время наблюдается увеличение массовой доли благородных металлов в остатках после выщелачивания более чем в 7 раз при изменении температуры прокаливания от

100 до 450°C, причем при ее дальнейшем увеличении до 650°C практически нет значительного повышения содержания МПГ в получаемых концентратах.

Таблица 2. Содержание благородных металлов в солевом растворе в зависимости от температуры прокаливания соли

Партия №	температура	Содержание, мг/л;						
		Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
1	100	2.79	2.52	0.3	2.79	0.129	0.036	0.75
	450	0.087	0.084	0.033	0.51	0.021	0.57	0.189
	650	0.021	0.126	0.012	0.012	0.006	0.021	0.087
2	100	0.924	0.72	0.66	1.95	0.39	0.69	0.75
	450	0.072	0.09	0.024	0.81	0.033	0.045	0.78
	650	0.089	0.132	0.033	0.012	0.009	0.051	0.147
3	100	1.62	0.48	0.267	4.83	0.108	0.36	1.11
	450	0.144	0.192	0.018	0.81	0.015	0.033	1.41
	650	0.066	0.126	0.018	0.021	0.009	0.036	1.23

Таблица 3. Массовая доля благородных металлов в концентратах МПГ в зависимости от температуры прокаливания соли

Партия №	температура	Содержание, г/г;							
		Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	Σ (сумма)
1	100	8.4	2.5	1.0	20	1.0	0.6	4.2	37.7
	450	143	46	14	258	10	5.0	24	500
	650	117	29	11	234	8	2.0	120	521
2	100	6	3	1.4	38	3.4	11	7.2	70
	450	43	11	10	280	22	10	63	439
	650	36	9.6	10	304	24	6.6	115	505.2
3	100	10	3.0	1.0	40	1.0	2.0	7.8	64.8
	450	55	14	6	217	6.0	2.5	21	321.5
	650	55	10	5.5	223	5.3	6.0	108	412.8

Наличие этой зависимости подтверждается данными дериватографического анализа, проведенного с помощью термогравиметрического и дифференциального термического анализатора DTG-60/60 Н. На рис. 3 показана дериватограмма соли, полученной после упаривания промстоков

аффинажного производства, которая свидетельствует о том, что при нагревании продукта на воздухе до температуры 1000°C потеря массы его составляет примерно 25%. Также наблюдаются два эндоэффекта при 100 и 300°C, связанные, видимо, с потерей избыточной и кристаллизационной влаги. Далее в интервале температур 330-630°C соединение практически устойчиво, а затем начинают протекать процессы разложения и окисления компонентов соли, о чем свидетельствует наличие эндо- и экзоэффектов на дериваторграмме.

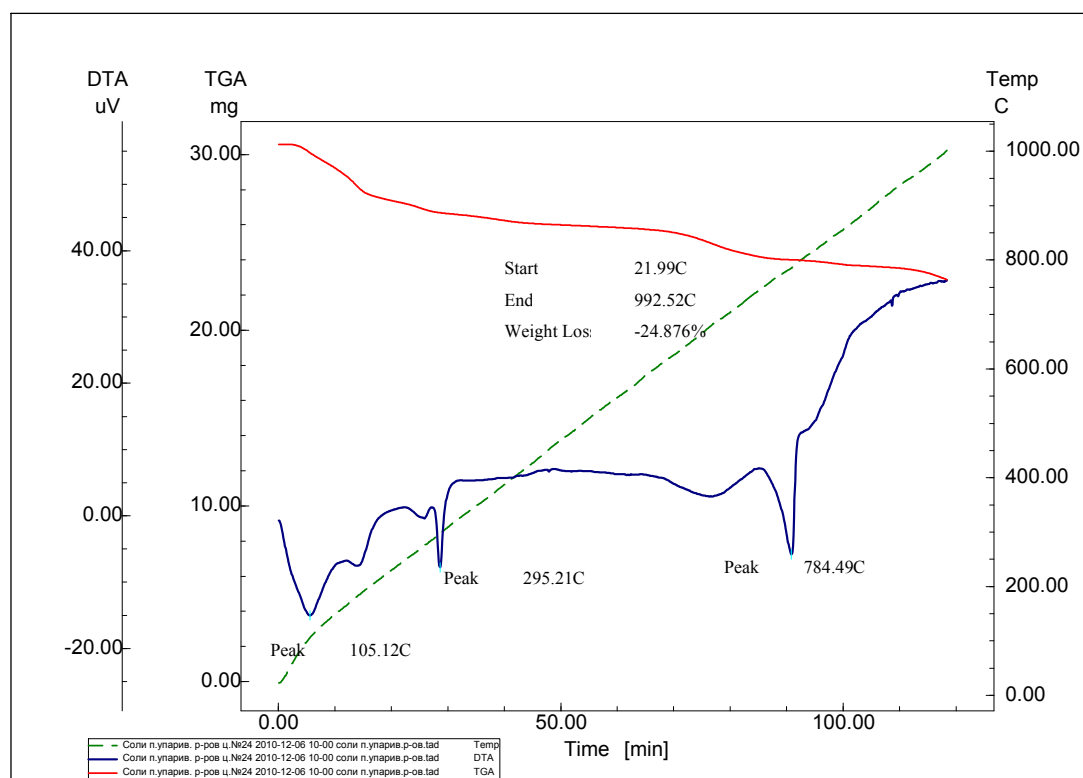


Рис.3 Дериваторграмма соли, полученной после упаривания промстоков аффинажного производства

Учитывая вышесказанное, определили оптимальную температуру прокаливании соли после упаривания, усредненное значение которой составляет 450°C. При этом параметре на трех партиях промышленных растворов были проведены лабораторные опыты, включающие операции упаривания стоков, прокаливании солей и их последующее выщелачивание. В результате такой переработки получили два раствора: конденсат и солевой, а также концентрат МПГ. По содержанию благородных металлов эти растворы (таблица 4) соответствуют требованиям, предъявляемым к «богатым» стокам. А приведенное в таблице 5 распределение ценных компонентов по промпродуктам свидетельствует о высоком извлечении МПГ в концентрат.

Таблица 4. Содержание благородных металлов в растворах

№ партии	промпродукт	Содержание , мг/л		
		Ir	Сумма (Pt+ Pd+Rh+Ru)	Ag
1	Конденсат	0.015	0.567	0.105
	Солевой раствор	0.51	0.225	0.189
2	Конденсат	0.016	0.075	0.054
	Солевой раствор	0.81	0.219	0.78
3	Конденсат	0.162	0.663	0.237
	Солевой раствор	0.82	0.369	0.141

Таблица 5. Распределение благородных металлов по промпродуктам 450°C

№ партии	промпродукт	Распределение , %						
		Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
1	Конденсат	0.7	2.5	0.4	-	3.1	0.8	1.8
	Солевой раствор	0.3	0.9	1.2	1.0	1.1	-	4.0
	Концентрат МПГ	99.0	96.6	98.4	99.0	95.8	99.2	94.2
2	Конденсат	0.2	1.1	0.2	-	0.1	-	0.3
	Солевой раствор	0.9	4.1	1.3	1.6	0.8	2.4	6.2
	Концентрат МПГ	98.9	94.8	98.5	98.4	99.1	97.6	93.5
3	Конденсат	2.3	5.8	0.8	-	1.5	2.7	2.8
	Солевой раствор	1.3	0.6	1.5	1.9	1.3	1.3	2.5
	Концентрат МПГ	96.4	93.6	97.7	98.1	97.2	96.0	94.7

Следует отметить, что наряду с благородными металлами, производственные растворы содержат значительные количества неблагородных элементов, которые при упаривании концентрируются в соли, при прокаливании превращаются в труднорастворимые в воде соединения, а затем переходят в концентрат МПГ.

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены некоторые преимущества предлагаемой технологии утилизации промышленных стоков аффинажного производства. Во-первых, это то, что вместо цементатов, образующихся после 1-ой и 2-ой цементаций, получается один продукт- концентрат МПГ, который возвращается в аффинаж. Во-вторых, так как при выщелачивании прокаленных солей исключается возможность перехода в раствор благородных и неблагородных металлов, то нет необходимости в проведении операции нейтрализации, а это значит,

что не образуются продукты - кеки, которые надо утилизировать. В-третьих, конденсаты после упаривания промстоков возможно использовать вместо воды в предлагаемой технологии или для приготовления растворов реагентов. В-четвертых, солевые растворы содержат только хлорид натрия.

Список литературы

1. В.Н. Шамов, Н.М. Кучин. Экология: проблемы и решения, перспективы. «Цветные металлы», 2003. - № 6. - стр. 54-59.

BIOTECHNOLOGY IN HYDROMETALLURGY OF GOLD

Chubarov A.V., Shesterneva O.V., Sagdieva M.G.

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
Institute of Microbiology of AS RUz, Tashkent, Uzbekistan*

In circumstances where the proportion of refractory gold-bearing raw materials in industrial processing is growing, bio-hydrometallurgical technologies are most promising and progressive in terms of economy and ecology. It is possible to achieve the oxidation of 96-97 % of sulfides, preventing the extraction of gold by traditional hydrometallurgical ways.

The products of gold-arsenious ores and concentrates bio-oxidation contain significant amounts of elemental sulfur and sulfides of some metals, creating difficulties in the implementation of cyanidation leaching and sorption: the degree of gold extraction reduces to 70-80 %, consumptions of sodium cyanide and lime (used for neutralize the acid) increase. There is a question about the preparation of this type of raw material for further recovery of "free" metal. The quality of raw material to go from bed to worse and the problem complicates.

The results of investigation revealed quantitative characteristics of behavior of minerals, which most severely affect on gold extraction in alkaline cyanide systems. Mathematical models were obtained. Processes, which take place with bubbling of compressed oxygen through a bio-oxidation product pulp, were investigated. Optimal parameters of this process were determined.

Method of bio-oxidation products preparation for the gold leaching was suggested. This method enables to increase the gold extraction to 98 % by cyanide leaching and reduce consumptions of basic reagents at 30 % and more.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия*

Возрастающие потребности народного хозяйства в цветных металлах заставляют вовлекать в производство все более сложные и труднообогатимые руды, в том числе окисленные. В большинстве случаев извлечение цветных металлов из окисленных и смешанных руд является сложной технологической проблемой. Между тем, данные руды представляют собой крупный сырьевой источник получения никеля, цинка и кобальта и других цветных металлов. На их долю приходится 70% мировых запасов никеля, и именно они, в будущем, станут основным источником первичного никеля и кобальта. Ключевую роль в развитии эффективных промышленных процессов при извлечении никеля и кобальта из этих руд сыграли две гидрометаллургические технологии. Одной из них является автоклавное серно-кислотное выщелачивание, а другой – жидкостная экстракция, благодаря получению и доступности новых экстрагентов в сочетании со старыми, и прогрессу в разработке экстракционного оборудования [1].

В последние десять лет развитие и внедрение экстракционных технологий в гидрометаллургии никеля и кобальта достигло впечатляющих успехов. Теперь уже не надо доказывать, что экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования при очистке металлов имеют несомненные преимущества по сравнению со старыми методами осаждения и фильтрации. Это, в частности – достижение высокой чистоты конечных продуктов, упрощение технологических схем, повышение извлечения ценных компонентов, улучшение экологической обстановки при переработке продуктов и возможность создания схем непрерывных процессов с полной автоматизацией.

Переработка окисленных никелевых руд (ОНР) с использованием экстракции имеет ряд преимуществ, по сравнению с другими методами, и широко используется в гидрометаллургии. Так, на заводе Sawse (Австралия) используют экстракцию никеля и отделение его от кобальта из аммиачных растворов с помощью оксиоксима (LIX 84). По ряду причин: медленная скорость экстракции и реэкстракции никеля, необходимость окисления Co(II) до Co(III) в водной фазе перед экстракцией, необходимость реоксимации экстрагента и т.д., эта технология несовершенна.

На заводе Murrin-Murrin (Австралия), используется экстракция с Цианекс 272 для очистки от цинка и кобальта никелевого раствора, полу-

ченного после автоклавного растворения сульфидов этих металлов, т.е. после повторного автоклавного выщелачивания.

На заводе Bulong (Австралия) используется двухстадийная экстракция: для отделения кобальта от никеля применяется Цианекс 272, а для отделения никеля от кальция и магния – разветвленные монокарбоновые кислоты (Versatic 10). Одной из серьезных проблем при извлечении никеля является периодическое образование гипса на стадии экстракции.

Однако, используемые в настоящее время технологии имеют ряд существенных недостатков, поэтому необходимость разработки эффективных экстракционных процессов для коллективного выделения и концентрирования никеля и кобальта из растворов выщелачивания ОНР является очевидной. При разработке экстракционных процессов переработки растворов выщелачивания ОНР целесообразно на одной стадии селективно извлечь никель и кобальт из раствора при минимальном извлечении основных примесей (Mg, Mn и Ca). В этом случае исходный водный раствор проходит один цикл экстракции.

В настоящее время наиболее эффективным процессом коллективной экстракции цинка, кобальта и никеля из растворов выщелачивания ОНР является процесс Goro (Новая Каледония), в котором в качестве экстрагента применяется бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (торговое название Цианекс 301). Цианекс 301 проявляет очень высокую селективность Co и Ni над основными примесями (Ca, Mg и Mn). Проблемы при экстракции индивидуальным Цианекс 301 – это медленная экстракция и реэкстракция никеля, проведение этих процессов при повышенной температуре, очень жесткие условия реэкстракции (6,0 М HCl, 50-60°C), химическая неустойчивость экстрагента. И как показано нами, при экстракции кобальта наблюдается его частичное окисление кислородом воздуха до Co(III) в экстракте, что делает невозможной его полную реэкстракцию. Тем не менее, несмотря на указанные недостатки, именно экстракционные системы на основе Цианекс 301 являются наиболее эффективными экстрагентами для группового извлечения кобальта и никеля из растворов выщелачивания ОНР. Очевидно, что разработка эффективных процессов с использованием новых экстракционных систем на основе бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты для коллективного выделения и концентрирования никеля и кобальта из сульфатных растворов выщелачивания ОНР, лишенных вышеуказанных недостатков, является актуальной задачей.

Нами показано, что введение в систему с Цианекс 301 некоторых донорно-активных добавок (ДАД) существенно снижает скорость окисления кобальта (ТБФ, n-октанол), а в присутствии ТАА окисление Co в органической фазе практически полностью предотвращается. Кроме того в системе Цианекс 301+ТАА существенно упрощается реэкстракция Co, Ni и

Zn. Как и для систем с Цианекс 301, для смесей Цианекс 301+ТАА наблюдается высокая селективность Co и Ni над Ca, Mg и Mn. Коэффициенты разделения Co и Ni с этими элементами достигают значений $10^2 - 10^4$, т.е. в этих системах Ca, Mg и Mn практически не экстрагируются. При извлечении Co и Ni смесью Цианекс 301+ТАА оптимальная область pH смещается в более щелочную область и находится в интервале 6,3-6,5, т.е. как и в системах с ВИК необходимо вводить в систему нейтрализатор в количестве эквивалентном содержанию Co и Ni в исходном растворе. Этот недостаток, на наш взгляд, полностью компенсируется предотвращением окисления кобальта и простотой реэкстракции Co, Ni и Zn в отличие от процесса Goro.

Оптимальный состав экстрагента 0,4 М Цианекс 301- и 0,5 М ТАА в алифатическом разбавителе (нефтяные парафины, SHELLSOL D70 и др.). При необходимости возможно введение в органическую фазу 5-10 % октилового спирта.

Экстракция Co и Ni осуществляется при повышенной температуре ($T=50^{\circ}\text{C}$) при $\text{pH}=6,2-6,5$ на 2-3 ступенях. Отмывка экстракта от примесей проводится разбавленными растворами серной кислоты на 1-2 ступенях, также при повышенной температуре ($T=40\div 50^{\circ}\text{C}$). Очевидно, что специальный нагрев на этой стадии не требуется, поскольку органическая фаза на промывку поступает с экстракции уже достаточно нагретой. Реэкстракция Co и Ni осуществляется стехиометрическим количеством серной кислоты с получением достаточно концентрированных по металлам растворов - $80\div 100$ г/л Ni и $8\div 10$ г/л Co, практически без посторонних примесей (не считая цинка). Полученные данные были использованы при проведении пилотных испытаний.

Испытания подтвердили лабораторные результаты, показывающие возможность селективного извлечения Zn, Ni и Co и отделения их от Ca, Mg и Mn. Извлечение из растворов составило, %: $\geq 96,2$ Co, $\geq 98,2$ Ni, ≈ 100 Zn. Получены концентрированные по Ni реэкстракты (>100 г/л) с содержанием Co >5 г/л и невысоким содержанием примесей, г/л: Mn $\approx 0,15$; Ca=0,03-0,04; Mg=0,03-0,04. Полученные результаты использованы при разработке исходных данных для ТЭР переработки Буруктальской окисленной никелевой руды.

Отмечено, что во время испытаний после 8 циклов экстракции-реэкстракции свойства экстрагента (Цианекс 301+ТАА) не претерпели никаких изменений, что свидетельствует об устойчивости экстрагента в открытых для кислорода воздуха системах. Этим разработанная технология выгодно отличается от процесса Goro, где также используется экстрагент Цианекс 301, но экстракция Co и Ni проводится в атмосфере инертных газов (азота или CO_2), что значительно усложняет аппаратное оформление технологии.

Разработанная технология коллективного извлечения никеля, кобальта и цинка из растворов выщелачивания ОНР бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Цианекс 301) и ТАА защищена патентом РФ [2].

Список литературы

1. G.Bacon, I. Mihaylov. Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry. Proceedings of the ISEC'2002, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 2002, p.p. 1-13.
2. Пашков Г.Л., Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А., Никифорова Л.К., Шнеерсон Я.М., Плешков М.А. Способ коллективного извлечения никеля и кобальта из сульфатных растворов, содержащих кальций, магний и марганец// Патент РФ № 2359048, БИ № 17 от 20.06.2009.

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВА – ТРАДИЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Марченко Н.В., Алексеева Т.В.

*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия*

Олово, наряду с медью, является металлом, открывшим человеку дорогу к современной цивилизации. Применять его начали еще во времена Гомера и Моисея. Этот металл был малодоступен и дорог, так как изделия из него редко встречаются среди римских и греческих древностей. Олово является одним из компонентов бронзы, изобретенной в конце третьего тысячелетия до н.э. Поскольку бронза являлась наиболее прочным из известных в то время металлов и сплавов, олово было «стратегическим металлом» в течение всего «бронзового века», более 2000 лет. «Бронзовый век» основательно исчерпал все богатые рудные месторождения олова. Сейчас концентрированных руд олова в мире не добывается и оно встречается только в небольших долях в составе полиметаллических руд. Нынешние месторождения редко выдают сырье с содержанием олова более 1%. [1].

В отличие от большинства других металлов структура применения олова в мире за последнее десятилетие меняется просто революционно. В большинстве обзоров по олову традиционно пишется, что большая его часть расходуется на лужение жести, аналогичная доля – на производство огромной гаммы сплавов. Прежде всего – бронз, подшипниковых сплавов

(баббитов), типографских сплавов (гарт). Однако сейчас луженая жечь и консервные банки сталкиваются с мощной конкуренцией разнообразной пластиковой упаковки. Применение дорогих оловосодержащих сплавов (бронз, латуней и др.) заметно сокращается. Производство гарта исчезло вообще. Резко сократилось применение конденсаторной фольги (станиоли), заменяемой алюминием. Баббитовые подшипники вытесняются более современными стальными (шариковыми и роликовыми). Однако быстро расширяется сфера применения олова в химической промышленности (катализ, металлоорганика и т.д.). Среди сплавов не только сохраняется, но заметно растет применение оловосодержащих припоев, то есть сплавов для пайки изделий различной электронной аппаратуры. Спектр ее производства в мире сейчас огромен: от современных игрушек и электротехники до радиотелевизионной аппаратуры, средств связи и компьютерной техники. Причем этот сектор мировой индустрии неуклонно растет уже многие десятилетия и нарастающими темпами (более 10% в год) потребляет целую гамму оловосодержащих припоев [2,3].

1. Традиционные области применения олова

Припой. Треть олова производимого в мире в настоящее время идет на изготовление припоев. Припой – это сплавы, олова в основном со свинцом в разных пропорциях в зависимости от назначения.

К массовому применению группы легкоплавких оловянных припоев технологически подталкивает ряд обстоятельств. Главное то, что большинство современных компонентов электроники, например полупроводники, полимерные изоляторы и лаки совсем не любят перегрева выше 120-150 °С. Детали на печатных платах чаще всего монтируются быстро, например «волной припоя», поэтому весьма заинтересованы в невысокой температуре, то есть применении легкоплавких припоев. Обязательный их компонент – олово. Другие их лигатуры – естественно менее дорогой свинец, часто сурьма (припой ПОСС), кадмий (припой ПОСК) и другие [4-6].

Почти все сплавы системы свинец - олово могут быть использованы в качестве припоев. В технике известны и применяются свинцовооловянные припои с содержанием от 2 до 90% олова. В зависимости от соотношения в сплаве свинца и олова свойства свинцовооловянных припоев сильно меняются, поэтому при выборе состава припоя следует исходить из его назначения.

Хотя все основные области применения олова в настоящее время достаточно успешно развиваются, нет особых сомнений в том, что основным фактором роста спроса на олово является рынок припоя. И не только потому, что бытовая электронная аппаратура получает все большее распространение в мире, но и потому, что экологическое законодательство,

например, Директива ЕС по ограничению использования опасных веществ (RoHS), требует постепенного прекращения использования свинца в составе припоя (за исключением ряда четко оговариваемых случаев, объясняемых требованиями технологии) [7,8].

Ввиду сложного состава устаревшие изделия и приборы, применяющие паяные соединения, утилизируются весьма ограничено, а чаще всего поступают на свалки всего мира. Свинец, кадмий и другие токсичные лигатуры припоев при этом рассеиваются, подвергаются коррозии и необратимо отравляют окружающую среду. Поэтому вслед за вопросом утилизации свинцовых аккумуляторов экологи крайне обострили вопрос токсичности массовых припоев.

Начало движению за полный запрет свинца в электронной аппаратуре положили в США еще в 1992 году. Затем в 1998 году к ним присоединились Европа и Япония. Переход на бессвинцовую технологию происходит сейчас в ответ на новые экологические стандарты развитых стран [9,10].

В соответствии с новыми нормами Евросоюза все его страны с 1 июля 2006 года должны отказаться от свинцовых технологий в радиоэлектронной аппаратуре, бытовой технике, оружейной дробь, балансировочных грузах для автомобилей и т.д. Аналогичная тенденция характерна для США, Канады, Японии. К примеру, в апреле 2004 года крупнейшая электронная корпорация мира Intel объявила об отказе от применения свинца во всех технологических процессах, включая производство процессоров [7].

Все альтернативные современные припои, которые разрабатываются на базе олова, обычно содержат более 96 % Sn, по сравнению с 60 % в обычных припоях [9].

Таким образом, рынок содействует существенному росту спроса на олово, что, подтверждается статистикой за период после вступления в силу указанной Директивы ЕС (RoHS). Производство припоев постепенно превратилось в главную область конечного применения олова, опередив ранее доминировавший сектор - производство белой жести. Согласно последним исследованиям научной группы международного института исследований в оловянной промышленности (ITRI) со штаб-квартирой в Великобритании, на долю припоев в настоящее время приходилось 40-45% общего объема потребления рафинированного олова, тогда как для производства белой жести потреблялось 20 %, а на производство химических веществ – 15 % рафинированного олова. Производство белой жести все еще остается основной областью применения олова в Европе, но, по мнению экспертов ITRI, именно колоссальный рост электронной промышленности в Азии и является основным фактором увеличения потребления припоя в целом.

Кроме того, действие указанной Директивы ЕС (RoHS) распространяется на все товары, продаваемые в странах ЕС, включая импорт. Таким образом, те отрасли промышленности, которые осуществляют экспорт своих товаров в Европу, например, электронная промышленность Дальнего Востока, должны будут также перейти к использованию припоев, не содержащих свинца.

Вполне очевидно, что основной рост в потреблении олова обеспечивается за счет Азии, особенно Китая. И если в других регионах мира отмечается определенная стабильность спроса на олово, то в Азии за весь предыдущий год спрос на металл увеличился в среднем на 14-15 %.

Бронзы. Наиболее древние бронзовые артефакты были обнаружены археологом Веселовским в 1897 году в районе реки Кубань (Майкопская культура). Олово на механические свойства меди влияет аналогично цинку: повышает прочность и пластичность. Сплавы меди с оловом обладают высокой антикоррозионной стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами. Этим обуславливается применение бронз в химической промышленности для изготовления литой арматуры, а также в качестве антифрикционного материала в других отраслях.

Оловянная бронза хорошо обрабатывается давлением и резанием. Она имеет очень малую усадку при литье: менее 1 %, тогда как усадка латуней и чугуна составляет около 1,5 %, а стали — более 2 %. Поэтому, несмотря на склонность к ликвации и сравнительно невысокую текучесть, бронзы успешно применяют для получения сложных по конфигурации отливок, включая художественное литьё. Оловянные бронзы знали и широко использовали ещё в древности. Они не утратили своего значения и в настоящее время. Оловянная бронза - непревзойдённый литейный сплав.

Оловянные бронзы легируют цинком, никелем и фосфором. Цинка добавляют до 10 %, в этом количестве он почти не изменяет свойств бронз, но делает их дешевле. Оловянная бронза с добавлением цинка называется «адмиралтейской бронзой» и обладает повышенной коррозионной стойкостью в морской воде. Свинец и фосфор улучшают антифрикционные свойства бронзы и её обрабатываемость резанием [11].

В силу высокой стоимости олова были найдены заменители оловянной бронзы. Они содержат олово в меньшем количестве по сравнению с ранее применявшимися бронзами или не содержат его совсем. В настоящее время существует ряд марок бронз, не содержащих олова. Это двойные или чаще многокомпонентные сплавы меди с алюминием, марганцем, железом, свинцом, никелем, бериллием и кремнием. Величина усадки при кристаллизации у всех этих бронз более высокая, чем у оловянных, но они имеют меньшую стоимость [11,12].

В настоящее время количество олова потребляемого для производства бронз сокращается. Вследствие дороговизны и дефицитности олова, все

чаще используют безоловянистые бронзы, или бронзы с минимальным его содержанием [12].

Покрyтия из олова. С явлением коррозии металлов человек столкнулся сразу же после того, как научился производить металлические изделия. Первые попытки защиты медных предметов от окисления, по-видимому, относятся к эпохе раннего железного века. Известно, что кельты, этруски, иберы, греки натирали медные сосуды оловом, а римляне применяли и горячее лужение, погружая медную посуду в оловянный расплав. Однако в связи с редкостью олова и несовершенством технологии упомянутые способы лужения в Древнем мире широкого распространения не получили. В раннем Средневековье лужение было также мало распространено, поскольку олово применялось, главным образом, для изготовления бронзы, которая в том время была стратегическим металлом.

Промышленный процесс горячего лужения методом погружения жести в оловянный расплав известен более шести столетий. Процесс получения белой жести был не менее сложен и трудоемок, чем собственно производство самого олова. Из белой жести изготавливали украшения, посуду для хранения пищевых продуктов, предметы интерьера. Только очень обеспеченные люди могли позволить себе приобретать белую жечь для использования в качестве кровельного материала.

Покрyтия оловом и его сплавами со свинцом, медью, никелем, цинком и кобальтом проводят в настоящее время не только методом горячего лужения, но и электролитически из водных растворов. Электролитическое лужение заключается в нанесении олова катодным способом, с помощью пропуска электрического тока в электролитических ваннах. Этот метод отличается экономичностью, толщина слоя олова получается от 0,32 до 1,15 мкм (при горячем лужении от 1,6 до 2,5 мкм). Слои могут иметь с обеих сторон, как одинаковую толщину, так и разную. Белая жечь используется, главным образом, в консервной промышленности для изготовления тары под пищевые продукты и элементов тары (крышки, пробки, днища сборных банок и т.д.), а также для других целей [2].

В связи с запретом использования свинца в электрических и электронных приборах ведутся интенсивные исследования во всем мире с целью нахождения альтернативных паяемых бессвинцовых покрытий. При выборе покрытий из олова – олово-серебро, олово-висмут, олово-медь – в качестве паяемых покрытий особого внимания заслуживает гальванически осажденное чистое олово. Это покрытие было хорошо принято электронной промышленностью в качестве замены покрытия олово-свинец [13].

Критическим пунктом в долгосрочной надежности чистого олова в электронных компонентах является риск образования «усов» - нитевидных кристаллов самопроизвольно растущих перпендикулярно поверхности. Они растут из слоев олова при комнатной температуре в течение несколь-

ких дней или лет после осаждения слоя (рис.1). Феномен роста «усов» олова известен уже более 50 лет. Несмотря на это, лишь в последние 10 лет этот феномен стал усиленно изучаться в связи с переходом электронной промышленности на производство бессвинцовых компонентов [14,15].

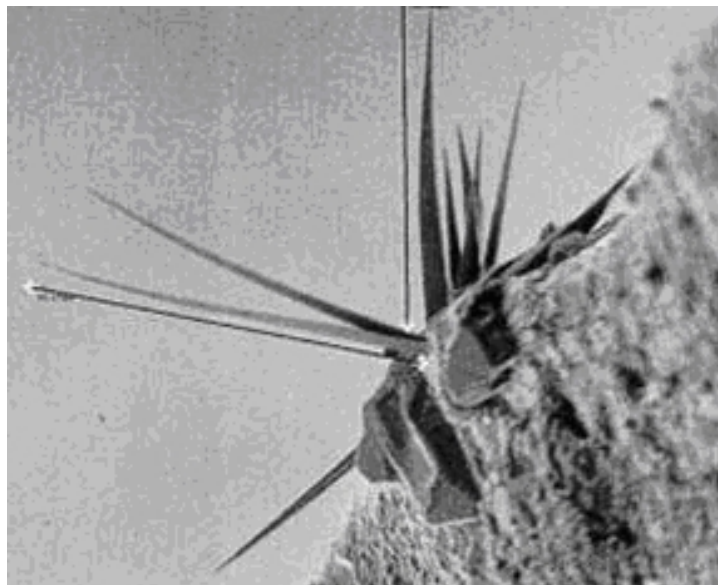


Рис. 1. Пример «усов» олова при увеличении в 3000 раз

На рост «усов» оказывает влияние: условия осаждения и толщина слоя олова; основной материал (подложка) и состояние его поверхности; микроструктура олова и направление роста кристаллов; совместное осаждение легирующих металлов; условия хранения (температура, влажность, влияние кислорода).

Одним из определяющих факторов роста «усов» является толщина покрытия. На покрытиях толщиной менее 0,5 мкм нитевидные кристаллы не образуются. Наибольшая скорость образования «усов» наблюдается на покрытиях толщиной 5 мкм. Быстрее всего «усы» растут на латунных деталях, что связано с миграцией цинка в покрытие. Ускоряет появление «усов» и примеси кадмия и мышьяка, а примеси никеля, кобальта, висмута значительно замедляют это явление. Для подавления образования «усов» рекомендуется использование никелевой прослойки между оловянным покрытием и основой. Минимальная толщина диффузионного барьера из никеля составляет 1,27 мкм.

2. Новые области применения олова

Область применения олова, развивающаяся особенно быстро в последние годы – это химия. Около 13-15% олова сейчас применяется в хи-

мических производствах. Применение его в химии включают катализаторы, для полимеризации силиконовой резины и производства пенополиуритана [16]. Олово используется в стекольной промышленности, например при производстве хрусталя и полированного стекла. Оксид олова применяется в составе глазури для керамики. Он придает глазури непрозрачность и служит красящим пигментом. Оксид олова можно также осаждать из раствора в виде тонкой пленки на различные изделия, что придает прочность стеклянным изделиям [17]. Введение станната цинка и других производных олова в пластические и синтетические материалы уменьшает их возгораемость и препятствует образованию токсичного дыма, и эта область применения становится важнейшей для соединений олова.

Особое внимание заслуживает потребление оловоорганических соединений, которое возросло с практически нулевой отметки в 1950 году до 50000 тонн в 2009 году. Первые из них (SnR_4) получены еще в 1852 году, но широкого практического применения они не нашли. Но именно из них были получены другие оловоорганические вещества, польза которых огромна.

На основе ацетата трифенилолова $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOOCCH}_3$ был создан эффективный препарат для борьбы с грибковыми заболеваниями картофеля и сахарной свеклы. У этого препарата еще одно полезное свойство: он стимулирует рост и развитие растений.

Для борьбы с грибами, развивающимися в аппаратах целлюлозно-бумажной промышленности, применяют другое вещество – гидроокись трибутилолова $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOH})$. Широко применяется дилауринат дибутил олова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$. Его используют в ветеринарной практике как средство против гельмитов. Это же вещество широко применяют в качестве стабилизаторов и катализатора поливинилхлорида (ПВХ) – вещества, используемого для изготовления тары, трубопроводов, прозрачного кровельного материала, оконных рам, водостоков и других. Скорость реакции образования уретанов (мономеры полиуретановых каучуков) в присутствии такого катализатора возрастает в 37 тыс. раз.

Оловоорганические стекла надежно защищают от рентгеновского облучения. Оловоорганическими красками покрывают подводные части кораблей, чтобы на них не нарастали моллюски.

В ITRI изобретен ряд новых ионообменных материалов на основе химических соединений олова, способных удалять металлы из сточных вод [18].

С начала распространения портативной электроники и развитием потенциального рынка электромобилей большое внимание было обращено на использование ионных литиевых батарей, имеющих очень большой потенциал из-за легкого веса и гибкости в проектировании [19]. Олово недавно оказалось на переднем плане этих разработок. Японские ученые

создали новый анодный материал для литиевых батарей на основе оксида олова SnO_2 и нанолистов графена («наноолово») (рис.2). «Изюминкой» этого материала является его нанопористая подвижная 3-D структура, которая значительно повышает его эффективность и препятствует разрушению электрода [20].

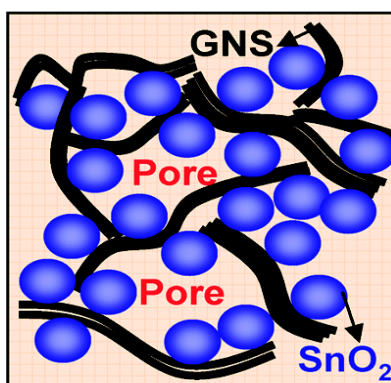


Рис. 2. Структура композита на основе SnO_2 и нанолистов графена

Заключение

Благодаря высокой коррозионной стойкости и нетоксичности олово находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Рост внимания современной промышленности к вопросам сохранения окружающей среды и заботы о здоровье населения в последнее время сильно повлиял на состав применяемых материалов и технологий, исключая применение свинца, что в свою очередь увеличило спрос на олово. Благоприятная конъюнктура мирового рынка олова подталкивает производителей этого металла на увеличение производства и расширение мощностей. Но будущее олова – металла, несомненно, полезнейшего – неясно. Несколько лет назад американское Горное бюро опубликовало расчеты, из которых следовало, что разведанных запасов олова хватит миру самое большое на 35 лет. Недаром даже оловянные солдатикки стали редкостью – чаще встречаются пластмассовые. Но при всем уважении к полимерам заменить олово они могут далеко не всегда.

Список литературы

1. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова . М.: Химия, 1975.
2. Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов. М.: Химия, 1984.
3. Тихонов Б.С. Олово. Справочник: Тяжелые цветные металлы. М.: ЦНИИцветмет, 1999. Т.1.

4. Лашко С.В., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. М.: Машиностроение, 1988.
5. Манко Г.Г. Пайка и припой. Материалы, конструкции, технология и методы расчета . М.: Машиноведение, 1988.
6. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. М.: Машиностроение, 2003.
7. Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment// Official Journal of the European Union, 13.2.2003, L 37. P. 19.
8. Smith G., Martinez J. Lead in December 2002 / Mineral Industry Survey, United States Geological Survey. USA, 2003. P.22
9. Socolowski N. Lead free alloys and limitations for surface mount assembly/ Proceedings of Surface Mount International, 1995. P. 477.
10. Seelig K. A study of lead free solder alloys / Circuit Assembly, October 1995. P. 46.
11. Лебедев И.С., Дьяков В.Е., Теребин А.Н. Комплексная металлургия олова. Новосибирск: ИД «Новосибирский писатель», 2004.
12. Копачев Б.А., Ливанов В.Л., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.
13. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. М.: Машиностроение, 1983.
14. Жанг В., Швагер Ф. Функция свинца для предотвращения образования «усов» в покрытиях из олова / Технология в электронной промышленности. 2007. № 8.С. 36.
15. Якобсен К. «Усы» олова / Технологии в электронной промышленности. 2008. № 3. С.14
16. Токабе К. Катализаторы и каталитические процессы / М.: Химия, 1993.
17. Патент 2194089 (US). Способ получения покрытия из оксида олова на стекле / М. Саубейрэнд, А. Хэллайвелл.1997
18. Димов Л.М., Смирнов Г.И., Чебунина Н.В. Известие ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. № 8.С.43
19. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Издательство МЭИ. 2003.
20. Seung-Min P., EunJoo Y., Itaru H. Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure/ Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). 2009. P.72.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРАХ КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Панов Д.С., Суднев А.Г., Скороходов В.И.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия

Сотрудниками кафедры «Металлургия тяжелых цветных металлов» Уральского федерального университета проведены испытания по сорбционному разделению кобальта, марганца, никеля и меди с использованием комплексообразующих ионитов на производственных растворах кобальтового цеха ОАО «Уфалейникель».

При подготовке комплексообразующих анионитов СБ-1 и СН-3 к исследованию они переведены в ОН-форму. Для проведения укрупненных испытаний сконструирована сорбционная установка, состоящая из восьми последовательно соединенных сорбционных колонн (шесть сорбционных колонн заполнены $6,4 \text{ дм}^3$ анионита СБ-1, две – $0,5 \text{ дм}^3$ анионита СН-3).

Цель первого эксперимента – проверка возможности разделения кобальта и марганца с использованием анионита эпоксиаминового типа СБ-1.

Через сорбционные колонны, заполненные $6,4 \text{ дм}^3$ анионита СБ-1, отфильтрован раствор, полученный после растворения марганцевого кек и содержащий $26,50 \text{ г/дм}^3$ кобальта и $29,07 \text{ г/дм}^3$ марганца. Всего через сорбционную установку пропущено $14,55 \text{ дм}^3$ исходного кобальто-марганцевого раствора. По результатам эксперимента построены выходные кривые сорбции кобальта и марганца, представленные на рис. 1.

Из полученного фильтрата карбонатом натрия осажден марганцевый кек следующего состава, %: Mn – 39,20, Co – 0,0043, Ni – 0,0033, Cu – 0,0004, Zn – 0,0013, Fe – 0,0041. Таким образом, с помощью сорбционной технологии удалось получить продукт (карбонат марганца) с отношением количества марганца к суммарному количеству цветных металлов и железа равным ~ 3000 .

Цель второго эксперимента – проверка возможности очистки кобальтового раствора от меди с использованием анионита эпоксиаминового типа СБ-1.

Через сорбционные колонны, заполненные $6,4 \text{ дм}^3$ анионита СБ-1, насыщенного кобальтом, отфильтрован медьсодержащий раствор с концентрацией кобальта $40 \div 60 \text{ г/дм}^3$, меди $0,10 \div 0,15 \text{ г/дм}^3$. В ходе испытаний общий объем раствора, пропущенного через сорбционную установку, составил $1,44 \text{ дм}^3$ (более 225 объемов раствора на 1 объем ионита). При этом концентрация меди в фильтрате не превысила $0,001 \text{ г/дм}^3$.

Цель третьего эксперимента – проверка возможности очистки кобальтового раствора от никеля с использованием анионита винилпиридинового типа СН-3.

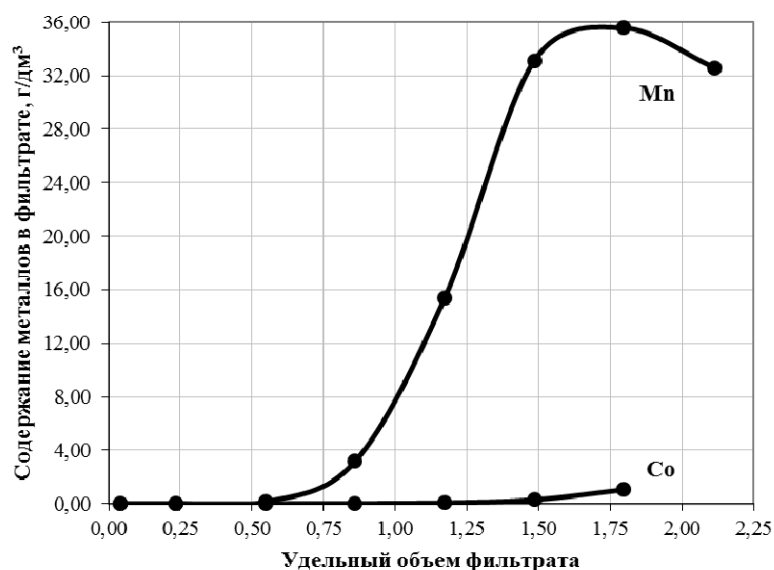


Рис. 1. Выходные кривые сорбции кобальта и марганца

Через сорбционные колонны, заполненные 0,5 дм³ анионита СН-3, предварительно использованные при операции разделения кобальта и марганца, отфильтрован раствор, содержащий 40 ÷ 60 г/дм³ кобальта и 2,1 ÷ 2,5 г/дм³ никеля. Всего через сорбционные колонны пропущено 3,26 дм³ кобальтового раствора. По результатам эксперимента построена выходная кривая сорбции никеля, представленная на рис. 2.

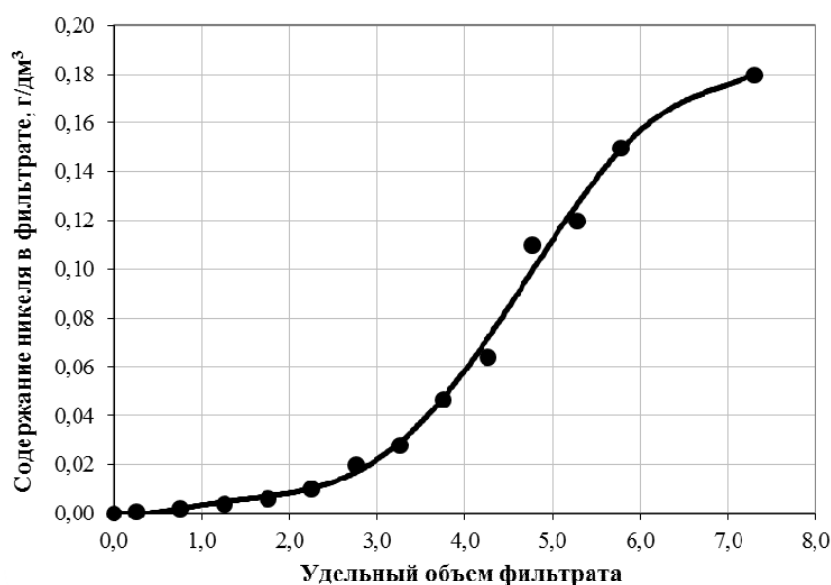


Рис. 2. Выходная кривая сорбции никеля

Усредненный состав фильтрата, полученного после пропускания четырех удельных объемов раствора, г/дм³: Со – 49,6; Ni ~ 0,01; Cu < 0,001; Fe < 0,001.

Проведенные испытания по сорбционному разделению кобальта и марганца с использованием эпоксиаминового анионита СБ-1 подтвердили возможность разделения этих металлов в производственных растворах с выделением чистого марганецсодержащего продукта и полного возвращения кобальта в технологическую схему. Внедрение данной технологии позволит в заметной степени снизить потери кобальта с полупродуктами.

Испытания по использованию сорбента СБ-1 для очистки кобальтовых растворов от меди убедительно показали эффективность сорбционной технологии по сравнению с существующей. При реализации предлагаемой технологии сократятся эксплуатационные расходы, и возникнет возможность выделения меди в виде высоколиквидного продукта.

Состав фильтрата, полученного после сорбционной очистки кобальтовых растворов от никеля, позволяет после его очистки от марганца направлять на осаждение полного количества кобальта в виде гидрата или карбоната, что существенно снизит производственные издержки на получение кобальта и его химических соединений.

SORPTION SEPARATION OF COBALT, MANGANESE, NICKEL AND COPPER IN INDUSTRIAL SOLUTIONS

Panov D.S., Sudnev A.G., Skorohodov V.I.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education
«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»,
Yekaterinburg, Russia*

Sorption by complexing ion-exchange resins has been applied for cobalt, manganese, nickel and copper separation in industrial solutions of “Ufaleynickel” plant’s cobalt production shop. The first experiment aim is checking of cobalt and manganese separation opportunity on epoxyamine type anionite SB-1. The second experiment aim is checking of copper purifying in cobalt solution capability by sorption on the same ion exchange resin. The third experiment aim is checking of nickel purifying in cobalt solution capability by using vinylpyridine type anionite SN-3. Experiments have demonstrated efficiency of sorption technology in comparison with existing hydrolytic one. Advanced technology introduction will permit reduce losses of cobalt with semi-products and reduce operating costs in considerable grade.

ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Дударева Г.Н., Сырых Ю.С., Нгуен А.Т.Н., Дударева О.В.

*Иркутский государственный технический университет,
г. Иркутск, Россия*

В сточных водах многих машиностроительных и металлургических предприятий содержатся высокие концентрации ионов никеля(II). Переработка таких растворов сорбционными методами может быть экономически оправдана, поскольку сорбционный процесс является хорошо управляемым и автоматизируемым. Нами изучена адсорбционная способность новых углеродных сорбентов марки АД-05-2, полученных из длиннопламенных каменных углей, по отношению к ионам никеля(II) в сложных водных растворах. Адсорбент представляет собой черный, микропористый, гранулированный материал с размером частиц от 0,5 до 2,0 мм. Удельная поверхность достигает $550 \text{ м}^2/\text{г}$. Механическая прочность на истирание составляет 72%.

Максимальная адсорбция никеля(II) наблюдается в щелочной среде при pH 11. Важным фактором, определяющим адсорбционное равновесие, является температура. В статических условиях получены изотермы сорбции ионов никеля(II) при температурах 293 К, 313 К, 333 К и различных навесках адсорбента. По внешнему виду они принадлежат к изотермам мономолекулярной адсорбции. Для обработки экспериментальных данных по адсорбции использовали уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра (табл. 1). Статическая сорбционная емкость по никелю достигает величины 0,25 ммоль/г. Высокая сорбционная емкость углеродного адсорбента объясняется тем, что, вероятно, существуют на поверхности пор активные центры, усиливающие катионообменные свойства адсорбента

Таблица 1. Константы Фрейндлиха и Ленгмюра при температурах 293 К, 313 К и 333 К

Температура, К	K	n	A_{∞} , ммоль/г	$Kp \cdot 10^{-3}$
293	1,32	2,77	0,17	1,77
313	1,15	1,68	0,22	2,05
333	1,04	1,61	0,25	2,67

Увеличение адсорбционной емкости при повышении температуры свидетельствует об эндотермичности процесса. Изучена кинетика процесса

и определены термодинамические параметры сорбции. Дифференциальная теплота адсорбции никеля(II) составляет 6,52кДж/моль. Модифицирование сорбентов диметилглиоксимом позволяет повысить емкость и степень извлечения никеля из растворов по сравнению с исходным сорбентом. Сорбент с введенными в него молекулами диметилглиоксима, имеющего специфическую на ионы никеля функциональную группу, способен в определенных условиях захватывать ионы никеля с образованием хелатов. Следовательно, ключевую роль в процессе сорбции играет наличие химически активных группировок, способных избирательно взаимодействовать с ионами никеля (II). Термодинамические характеристики сорбционных процессов свидетельствует о более предпочтительном протекании сорбции на модифицированном сорбенте. Разработана математическая модель, позволяющая адекватно описать процесс адсорбции при заданных параметрах.

Результаты работы использованы для опытно-промышленных испытаний углеродного сорбента для доизвлечения никеля из стоков локомотивного депо. В состав стоков входят растворы гальванических ванн, расход стоков составляет 5,4 м³/ч. Испытания проводили в специально изготовленных в производственных условиях адсорберах с периодическим действием (с неподвижным слоем сорбента) в виде бетонных колодцев. Анализ результатов показывает, что катионы металла хорошо извлекаются из производственных стоков. Испытания угольно-сорбционной технологии доизвлечения никеля показали существенный эколого-экономический эффект.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА С СЕЛЕКТИВНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Карелов С.В., Рогожников Д.А.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия*

В последние годы практически во всех промышленно развитых странах мира наблюдается тенденция к снижению объемов производства в первичной металлургии. Основной причиной спада является уменьшение запасов руд цветных металлов, отсюда возникает необходимость переработки более бедных руд. Негативное влияние оказывает интенсивный рост цен на источники

сырья и энергоресурсы. Значительно уменьшается экономический эффект за счет выполнения международных соглашений и государственных требований по охране окружающей среды, в связи с чем утилизация и складирование отходов производства становятся все более затратными.

В настоящее время во всех промышленно развитых странах мира весьма актуальны проблемы экологии и рационального природопользования, существующие в металлургической промышленности России. Зачастую отсутствующая система мероприятий экологического менеджмента приводит к снижению продуктивной деятельности предприятий, их конкурентоспособности. Природоохранная деятельность, направленная на снижение и предотвращение негативного антропогенного воздействия на окружающую среду, улучшение и рациональное использование природных ресурсов, занимает особое место в социально-экономическом развитии человечества.

В современном мировом производстве металлов все большее значение приобретает использование вторичного металлосодержащего сырья. Вследствие стремительного роста цен на ресурсы и энергию, использование отработанных техногенных продуктов представляется более выгодным по сравнению с рудным сырьем. Подтверждением этому являются данные, свидетельствующие о том, что в целом ряде промышленно развитых стран производство цветных металлов из вторичного сырья составляет до 40 % от общего объема продукции, выпускаемой первичной металлургической промышленностью.

Одним из наиболее массовых и ценных видов вторичного металлургического сырья, содержащего цветные металлы, является электронный лом – лом и отходы электронного и электротехнического оборудования. Суммарная масса образующегося электронного лома в России в настоящее время составляет несколько миллионов тонн в год. Модернизация производства по переработке этих многокомпонентных отходов позволит металлургическим предприятиям существенно сократить вред, наносимый окружающей среде и, в то же время, даст возможность получения дополнительного экономического эффекта при выпуске товарной продукции, так как данное техногенное сырье представляет собой ценнейшие ресурсы, по содержанию полезных компонентов превосходящие природные источники.

Поскольку переработка электронного лома связана с выделением в процессе производства токсичных веществ, технология должна предусматривать ряд мероприятий по их обезвреживанию. Возможные образования токсичных выделений связаны: с наличием в сырье значительного количества органических и хлорорганических соединений, которые при пирометаллургической переработке в определенных условиях выделяют ядовитые вещества; трудной вскрываемостью лома, в связи с чем в процессе переработки применяются высокоактивные реагенты с различной степенью токсичности.

В России плавка электронного лома ведется совместно с нетоксичными ломом цветных металлов, поэтому вопросам обезвреживания пылегазовых выбросов не уделяется должного внимания. Нельзя забывать и об очистке технологических растворов и сточных вод гидрометаллургических переделов. Эти вопросы являются главной экологической проблемой переработки электронного лома.

Исходя из вышеизложенных соображений, следует сделать вывод о высокой актуальности разработки технологии комплексной переработки электронного лома, включающей в себя селективное постадийное извлечение цветных и черных металлов, позволяющей вести технологический процесс в соответствии с нормами и требованиями природоохранных ведомств и, к тому же, создать экономически более привлекательную технологическую схему.

Проанализировав литературные данные о современном состоянии отечественного и зарубежного опыта по переработке электронного лома, и проведя предварительные исследования, мы предложили схему комплексного селективного извлечения ценных продуктов из многокомпонентного, вырабатывавшего свой ресурс электронного и электротехнического оборудования.

На первой стадии ведем выщелачивание сырья в разбавленной азотной кислоте. В раствор переходят такие ценные компоненты как медь, серебро, свинец и другие. Также выщелачивается олово, которое гидролизуется и выпадает в осадок в виде метаоловянной кислоты. Раствор фильтруем и отправляем на следующую операцию, а оловянный осадок – на восстановление металлического олова.

Вторая стадия – осаждение свинца серной кислотой с получением нерастворимого осадка сульфата свинца, который поступает на дальнейшую переработку.

Третьей стадией является процесс селективного выделения из раствора серебра за счет осаждения его в виде хлорида при добавлении соляной кислоты. Далее хлорид серебра направляют на получение металлического серебра.

Четвертый этап технологической схемы – очистка раствора от железа с использованием нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) и дальнейшим получением ценной железо-фосфорной лигатуры.

Пятой стадией технологической цепочки является электроэкстракция меди из нитратного раствора. Отработанный электролит возвращают в головку процесса на стадию выщелачивания, что позволяет сделать цикл замкнутым и избежать дополнительных затрат на очистку и водоотведение.

Основным преимуществом предлагаемого способа является комплексность переработки вторичного сырья с селективным извлечением ценных компонентов. Сравнительно низкая стоимость переработки сырья и получение высококачественных продуктов с заметно более высокой рыночной

стоимостью являются привлекательными характеристиками разрабатываемого процесса. Замкнутость цикла технологической схемы, возможность переработки сырья низкой категории, то есть решение проблемы его утилизации, позволяет небезосновательно считать ее выгодной с экологической точки зрения. В целом, предложенный гидрометаллургический метод позволяет бережнее использовать природные богатства и энергоресурсы.

INVESTIGATED OF INTEGRATED TREATMENT OF MANY-COMPONENT ELECTRONIC WASTE WITH SELECTIVE EXTRACTION OF NONFERROUS METALS

S.V. Karelov, D.A. Rogozhnikov

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education
«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»,
Yekaterinburg, Russia*

Investigated of integrated treatment of many-component electronic waste with selective extraction of nonferrous metals permits to decide a number of serious problems, such as utilization of anthropogenic waste products, conduct of processes to safe hydrometallurgical means, hence decrease of harm, that cause to environment. The method lets to possibility for getting additional economic effect at the expense of turn out of marketable products.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ СКАНДИЕВОГО И ВАНАДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Панов Д.С., Логинова И.В., Скороходов В.И.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия*

Бокситы являются основным сырьем для производства глинозема во всем мире. В них присутствуют более 40 различных элементов ПСХЭМ. Лишь на некоторых заводах из бокситов извлекают галлий и ванадий, а

ценные редкоземельные элементы направляют с красным шламом в отвалы, занимающие огромные земельные участки и являющиеся источниками загрязнения окружающей среды вследствие воздействия на них различных атмосферных явлений. Значения концентраций скандия и ванадия в бокситах СУБР и ЮУБР, а также в красных шламах БАЗ и УАЗ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения концентраций скандия и ванадия в бокситах и красных шламах

Продукт	Sc, 10^{-3} %	V ₂ O ₅ , 10^{-2} %
Боксит (СУБР / ЮУБР)	6,9 / 6,3	5,0
Красный шлам ветви гидрохимии (БАЗ / УАЗ)	13,0 / 13,0	15,0
Красный шлам ветви спекания (БАЗ / УАЗ)	9,0 / 10,5	

Сотрудниками кафедр «Металлургия легких металлов» и «Металлургия тяжелых цветных металлов» Уральского федерального университета разработана технологическая схема извлечения скандия и ванадия из красных шламов с использованием фосфорнокислого катионита КФП-12, изображенная на рис. 1.

В соответствии с предлагаемой технологической схемой красный шлам направляют в реактор для сернокислотного выщелачивания с целью предварительного накопления в жидкой части пульпы скандия ($J/T = 2,5 \div 3,0/1$; длительность выщелачивания – $5 \div 7$ ч). Операцию предварительного выщелачивания заканчивают после достижения концентрации серной кислоты в жидкой фазе пульпы $50 \div 60$ г/дм³.

Полученную пульпу подают в реактор сорбционного выщелачивания, которое длится около 6 ч. Затем пульпу направляют на сепарацию, где происходит отделение сорбента. Ионит отмывают водой от илов в конусе. Полученную вторичную пульпу смешивают с основной пульпой.

Выщелоченную пульпу фильтруют. Полученный в результате фильтрации кек целесообразно использовать в производстве строительных материалов. Фильтрат, содержащий в основном сульфаты алюминия и железа (II), обрабатывают гидратом алюминия для нейтрализации свободной серной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывают и возвращают на глиноземное производство (например, на спекание или выщелачивание). Фильтрат может быть использован для получения алюмо-железистого коагулянта.

Отмытый сорбент, загружают в сорбционную колонну, через которую снизу вверх фильтруют 2М раствор карбоната аммония (8 объемов раствора на 1 объем ионита) с целью осуществления операции десорбции скандия.

Элюат подвергают дистилляции, в результате которой около 90 % карбоната аммония удаляется с паром и улавливается в орошаемом водой абсорбере.

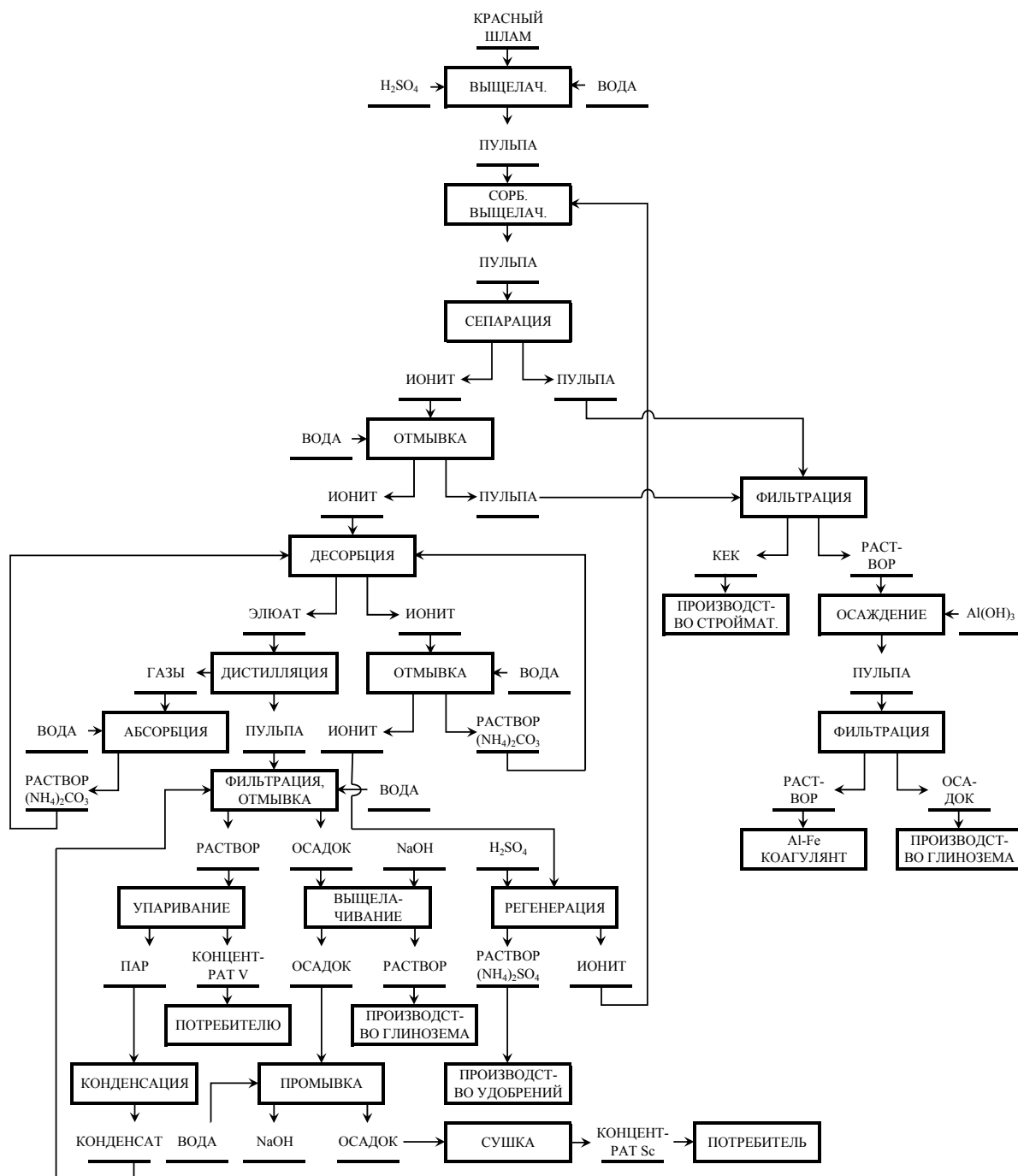


Рис 1. Предлагаемая технологическая схема переработки красных шламов

Полученный в абсорбере раствор доукрепляют раствором карбоната аммония и направляют вновь на десорбцию. Пульпу после дистиллятора фильтруют. Фильтрат, содержащий основное количество ванадия, упаривают досуха с получением ванадиевого концентрата и конденсата, который

возвращают на отмывку осадка. Из осадка алюминий выщелачивают раствором NaOH ($200 \div 300$ г/дм³). Алюминатный раствор и промыводы направляют в глиноземное производство, отмывтый осадок сушат и направляют потребителю в качестве скандиевого концентрата ($20 \div 40\%$ Sc₂O₃).

COMPLEX PROCESSING RED MUDS WITH ALLOCATION SCANDIUM AND VANADIC CONCENTRATES

Panov D.S., Loginova I.V., Skorohodov V.I.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education
«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»,
Yekaterinburg, Russia*

Bauxites are the basic raw materials for alumina manufacture all over the world. At them are present more than 40 various elements of periodic system of chemical elements of D.I.Mendeleev. Only at some factories from bauxites take gallium and vanadium, and valuable rare-earth elements direct with red mud to the sailings which are occupying the huge ground areas and being sources of environmental contamination. Employees of chairs «Metallurgy of heavy nonferrous metals» and of «Metallurgy of light metals» of the Ural federal university developed the technological scheme of extraction of scandium and vanadium from red mud with use cationite KFP-12. Introduction of the offered technological scheme will allow raising considerably integrated approach of use bauxites raw materials.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СЕРЕБРА ОТ ПРИМЕСИ ПАЛЛАДИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Журавлева С.С., Герасимова Л.К., Ильяшевич В.Д., Востриков В.А.

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н.Гулидова»,
г. Красноярск, Россия*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия*

Основным сырьем для производства аффинированного серебра являются концентраты благородных металлов, отходы ювелирной и электро-

технической промышленности, лома. Кроме того, в процессе аффинажа серебра, например, при электролитическом рафинировании, образуются промпродукты (шламы, гидроксиды из отработанных электролитов и т.д.), переработка которых является неотъемлемой частью технологического цикла. В составе такого сырья, помимо серебра, присутствует значительная доля благородных металлов, и схема его переработки зачастую предполагает проведение выщелачивания в азотной кислоте [1]. Ввиду проявления сильных окислительных свойств, HNO_3 растворяет не только серебро, но и большое число других химических элементов, в том числе палладий, которые заметно загрязняют целевое серебро и требуют проведения дополнительных операций очистки. Поскольку серебро и палладий проявляют схожие химические свойства, их разделение зачастую представляет собой непростую задачу.

Целью настоящей работы является поиск эффективного способа очистки серебра от примеси палладия при переработке шламов электролитического рафинирования. Содержание серебра в таком сырье составляет (25-90)%, палладия – (0.05-3)%. Кроме того, в состав шламов входит золото, медь, свинец, теллур, селен и т.д.

В основу предлагаемого способа очистки серебра от палладия легло различие в свойствах соответствующих сульфитных соединений. При взаимодействии азотнокислого раствора серебра с сульфитом натрия, как известно, наблюдается образование нерастворимой соли Ag_2SO_3 [2, 3]. Палладий, в свою очередь, согласно литературным данным, образует сульфитокомплекс вида $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$, легко растворяющийся в минеральных кислотах.

В качестве объекта исследования выбран шлам состава, %: Ag - 79.8, Pd – 2.44, Au 4.39, Cu - 0.21, Fe – 0.19, Te – 0.55, Se – 0.13.

Исходный материал подвергали выщелачиванию в разбавленной азотной кислоте, в результате которого в раствор полностью переходит серебро, палладий и неблагородные металлы, в то время как в нерастворимом осадке концентрируется золото. Полученный нитратный раствор обрабатывали сульфитом натрия, образовавшийся сульфитный осадок отделяли фильтрацией, отмывали соль серебра от примеси палладия и неблагородных металлов распульповкой в соляной кислоте (2 моль/л). Конечной стадией получения чистого серебра является восстановление Ag_2SO_3 путем проварки в растворе сернистокислого натрия.

В результате проведенных экспериментов установлено, что процесс осаждения сульфитных солей следует вести исключительно при температуре не выше 30°C . Показано влияние значения pH на полноту осаждения серебра и палладия. Для максимальной степени осаждения серебра в виде Ag_2SO_3 процесс рекомендуется вести до достижения $\text{pH} = (3.5-4)$ ед. Оста-

точное содержание ценного компонента в маточном растворе при этом не превышает 1 г/л.

Сделан вывод, что при отмывке сульфитного осадка серебра в кислотах происходит полная очистка Ag_2SO_3 от палладия и основной массы примесей неблагородных металлов. Для большей эффективности рекомендуется проводить двойную отмывку соли, причем наилучшие результаты достигаются при использовании на второй стадии разбавленной азотной кислоты (2 моль/л) при $t=(70-80)^\circ\text{C}$.

Установлено, что проварка конечной соли сульфита серебра в растворе Na_2SO_3 (~100 г/л) в течение двух часов позволяет получить порошок металлического серебра.

По химическому и гранулометрическому составу порошок соответствует требованиям, предъявляемым к аффинированному серебру [4].

Список литературы

1. Куколевский А.С. Переработка отходов ювелирной промышленности, содержащих золото, серебро и палладий/ И.Б. Елькин// Записки горного института, Т. 169, 2006. (С. 53-56)
2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Auflage 8. Silber. Teil B-3. Sulfite und Sulfitokomplexe [Text] / ed. by Gmelin Institut für Anorganische Chemie – Weinheim : Verlag Chemie GmbH, 1971. – 497 s.
3. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра [Текст] / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан – М. : Наука, 1975. – 264 с.
4. Металлические порошки и порошковые материалы. Справочник. / Б.Н.Бабич, Е.В.Вершинина, В.А.Глебов и др.; под ред. Ю.В.Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520с.

ABOUT EFFICIENCY OF CLEARING OF SILVER FROM THE PALLADIUM IMPURITY BY HYDROLYTIC METHOD

Zhuravleva S.S., Gerasimova L.K., Iljashevich V. D, Vostrikov V. A.

*JSC “V.N. Gulidov Krasnoyarsk Non-Ferrous Metals Plant”, Krasnoyarsk, Russia
M.V.Lomonosov Moscow state academy of thin chemical technology, Moscow, Russia*

The effective hydrometallurgical way of clearing of silver from a palladium impurity is described at processing of products of electrolytic refinement. Optimum conditions of carrying out of process are chosen.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ

Барашев А.Р., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия*

Работа посвящена разработке совершенно новой альтернативной технологии переработки вторичного техногенного сырья, в частности Fe-Cd источников питания, и связанных с этим исследований по подбору оптимальных параметров изучению физико-химических превращений.

В настоящее время наблюдается стремительный рост объёмов производства Fe-Cd источников питания, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В свою очередь, с ростом экономики, с каждым годом увеличиваются объёмы пылей и других техногенных промпродуктов цветной металлургии, содержащих кадмий. В связи с этим всё острее стоит проблема комплексной переработки отходов содержащих кадмий.

Рассматриваемая проблема актуальна для многих стран в связи с широким использованием подобных батарей в электронике, электротехнике и транспорте. Общемировые объёмы образующегося скрапа оцениваются на уровне нескольких миллионов тонн.

Наибольшее распространение из пирометаллургических методов, основанных на отгонке газообразных соединений кадмия, получила вакуумная дистилляция. Кроме чрезвычайной экологической опасности данного производства, дистилляция характеризуется получением оксида кадмия низкого качества и вторичных отходов, использование которых в других отраслях проблематично.

Мировой опыт переработки кадмийсодержащих отходов показал перспективность гидрометаллургических методов, основанных, в большинстве своем, на использовании растворов серной кислоты, аммиака, солевых композиций.

Применение гидрометаллургических операций позволит решить как экологические проблемы по утилизации кадмийсодержащих отходов, так и обеспечить потребности машиностроения и металлургии в качественном оксиде кадмия.

Недостатками сернокислотного способа являются низкая степень извлечения кадмия за счет потерь его с железосодержащим промпродуктом, технологические трудности очистки промышленных растворов. Применение аммиака ограничено его летучестью и проблематичностью регенерации.

На кафедре металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ была проведена научно исследовательская работа, по результатам которой создана альтернативная технология переработки кадмийсодержащих отходов (рис 1).

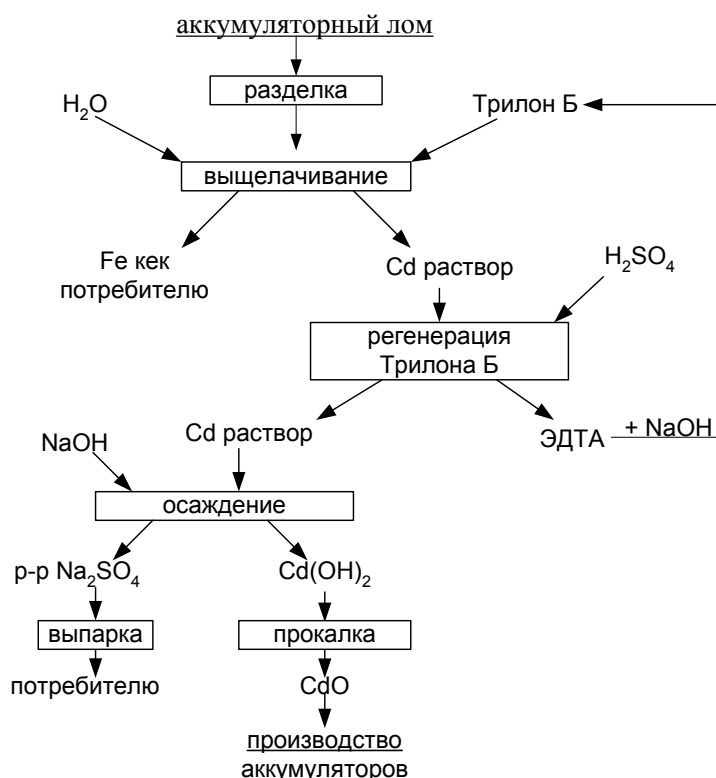


Рис. 1. Технологическая схема

Технология основана на использовании в качестве выщелачивающего (комплексообразующего) реагента этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА). Этот растворитель отличается высокой селективностью при выщелачивании кадмия из активных масс аккумуляторов, поскольку область комплексообразования с железом и кадмием находятся в разных значениях pH среды: кадмия в щелочной, а железа - в кислой. Следовательно, при применении щелочного раствора этилендиаминтетраацетата обеспечивается избирательное растворение оксида кадмия, а оксиды железа и другие примеси практически в неизменном виде остаются в твердой фазе.

Метод регенерации растворителя основан на том, что в кислой среде при pH раствора 1,0-1,6 этилендиаминтетраацетат приобретает молекулярную кислотную форму, практически нерастворимую в воде, что позволяет полностью отделить его от кадмийсодержащего раствора.

При нейтрализации раствора до pH 9-10 происходит количественное осаждение кадмия в виде гидроксида, который после промывки и сушки прокаливают, получая оксид кадмия, соответствующий требованиям ГОСТ

11120-75, пригодный для изготовления щелочных аккумуляторных батарей.

Впервые были выявлены особенности комплексообразования в системе «железо-кадмий-ЭДТА». Получена зависимость скорости и полноты выщелачивания кадмия от температуры времени и показателя pH среды. Подобрано оптимальное значение pH при котором железо практически не переходит в раствор, а кадмий максимально полно извлекается.

Разработанная технология отличается высокой степенью извлечения кадмия в товарный продукт, экологической безопасностью, возможностью полной регенерации растворителя, отсутствием вредных стоков и вторичных отходов.

THE HYDROMETALLURGICAL METHOD OF PROCESSING CD-CONTAINS SECONDARY RAW MATERIALS AND A WASTE

Barashev A.R., Karelov S.V., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education
«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»,
Yekaterinburg, Russia*

Designed technology differs the high degree of the extraction cadmium in goods product, селективностью, ecological safety, possibility of the full regeneration of the solvent, absence bad sewer and secondary departure.

О РАФИНИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

Тютрин А.А., Немчинова Н.В.

*Иркутский Государственный Технический Университет,
г. Иркутск, Россия*

Кремний является вторым по распространенности на Земле элементом после кислорода. Запасы кремния практически неиссякаемы, а области его применения очень разнообразны. Основное количество ($\approx 80\%$) производимого кремния используется в черной и цветной металлургии в качестве лигатуры при производстве специальных сталей и

различных сплавов. Также увеличивается применение кремния высокой химической чистоты и его соединений в химической промышленности. Одна из самых перспективных областей использования кремния - в качестве основы полупроводников (от солнечных батарей до компьютерных процессоров [1-3]).

Крупнейшим производителем кремния металлургических марок в России является ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, компания «Русал»). Восстановление кремнезема углеродистым восстановителем на предприятии производят в трехэлектродных руднотермических печах (РТП) с вращающейся ванной мощностью 16,5 и 25 МВ·А [1]. Однако получаемый в РТП технический кремний ($Si_{техн}$) не отвечает требованиям потребителей по содержанию примесных элементов. Поэтому обязательной операцией после выплавки является рафинирование целевого продукта. Комплексная операция очистки $Si_{техн}$ должна снижать содержание в кремнии Al , Ca , Ti и других примесей, содержание которых в кремнии значительно, а также полностью удалять мелкие и крупные включения шлака [3].

Основной промышленный способ рафинирования $Si_{техн}$ – это окисление металлов-примесей путем продувки кремниевого расплава воздухом; наиболее эффективно используется для очистки от алюминия и кальция. После рафинирования получают кремний с чистотой до 99% [1, 3].

В связи с повышением требований потребителей к качеству кремния необходимо использовать новые методы рафинирования кремния, которые позволяли бы расширить сферу применения кремния металлургических марок.

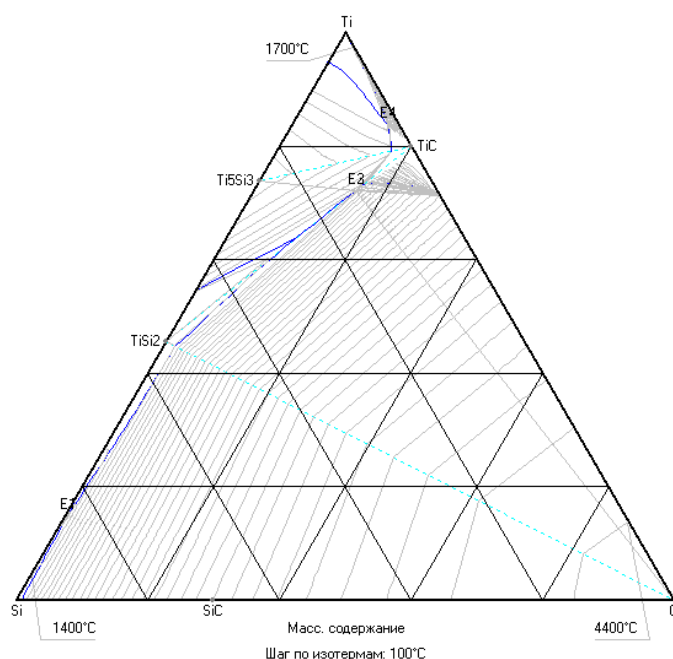


Диаграмма плавкости системы «Si-Ti-C»

Потребителей металлургического кремния в последние годы кроме основных примесей (*Al*, *Ca*) стали интересовать такие примеси, как *B*, *P*, *Cu*, *Ni*, *Cr* и т.п. При этом взаимодействие примесей между собой, условия формирования различных фаз при кристаллизации кремния после его рафинирования изучены недостаточно полно. Необходимость изучения состава кремния и шлака в процессе рафинирования и после представляет важный момент для совершенствования методов очистки кремния.

При разливке кремния в изложницы незначительное количество примесных элементов и соединений, оставшихся после окислительного рафинирования, формируют при кристаллизации различные фазовые включения. Для анализа поведения компонентов, участвующих в различных физико-химических превращениях, и взаимодействия элементов друг с другом при кристаллизации расплавов можно при изучении диаграмм состояния. Программа «Diatris 1.2», созданная с помощью программного кода «Diatris» (в среде программирования Delphi 5), позволяет построить трехкомпонентные диаграмм состояния (рисунок) на основе свойств бинарных систем, что способствует изучению механизма формирования элементных и оксидных примесных включений в кремнии [5, 6].

Работа выполнена при поддержке проектов №№ 2.1.2/842, 2.1.2/11036 в рамках аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)»

Библиографический список

1. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск. 2004. 237 с.
2. Катков О.М. Выплавка технического кремния. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1997.-243 с.
3. Немчинова Н.В., Клёц В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. 272 с.
4. Немчинова Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния: монография. М.: Академия естествознания, 2008. 237 с.
5. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Клёц В.Э. Изучение формирования фаз в кремнии на основе данных о темпе кристаллизации // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы науч.-практ. конф. (22-23 апр. 2010 г., г. Иркутск). Иркутск, 2010. С. 171-175.
6. Исследование процесса кристаллизации кремниевого расплава / Немчинова Н.В., Удалов Ю.П., Клёц В.Э., Тютрин А.А. // Материалы VII Международ. конф. и VI Школы молодых ученых и специалистов по акту-

альным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2010» (6-9 июля 2010 г., г. Нижний Новгород). Нижний Новгород, 2010. С. 59.

ABOUT SILICON REFINING

Tyutrin A.A., Nemchinova N.V.

National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia

The technical silicon received in arc electric furnaces could not to requirements of consumers on its impurity content. Therefore, the refining operation after Si smelting has need for increase of Si quality. The refining operations should reduce the content Al, Ca, Ti and other impurities in silicon, as well as completely remove the small and large slag inclusions. Our investigations are devoted to studying of Si melt crystallization mechanism using modelling methods.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ В ЦИАНИСТЫХ СРЕДАХ

Сидоркин А.А., Фирцов А.А., Чубаров А.В.

*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия*

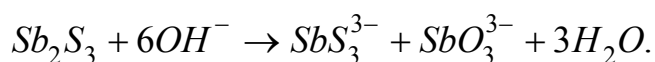
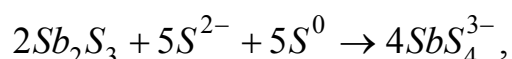
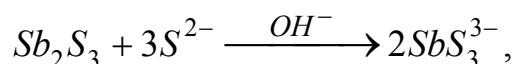
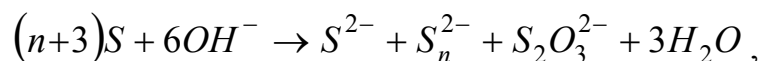
Известно, что основной формой проявления химической депрессии золота в цианистом процессе является низкое растворение металла вследствие поглощения цианида активными циансидами или растворенного в пульпе кислорода восстановителями. Появление последних в пульпе обусловлено присутствием элементарной серы и сульфидов, которые в результате протекания многочисленных реакций в щелочных средах приводят к образованию сульфитов, тиосульфатов, различных тионатов, растворимых сульфидов и других соединений серы в промежуточных степенях окисления. Наиболее сильное отрицательное влияние

на процесс растворения металлического золота в водных растворах цианидов оказывают сульфиды сурьмы, присутствие которых в золотосодержащих рудах является одним из наиболее характерных признаков технологической упорности последних. В связи с чем актуальным является поиск возможных путей снижения вредного влияния названных соединений на процесс цианирования.

В кеках биоокисления флотоконцентратов Олимпиадинской ЗИФ сурьма присутствует в основном в виде Sb_2S_3 .

Целью данной работы было исследование возможности снижения воздействия сульфидов сурьмы на процессы, протекающие при гидрометаллургической переработке золотосодержащих руд и концентратов с целью повышения извлечения золота.

Эксперименты проводились с продуктом, полученным путем нейтрализации кека биоокисления известью до pH 10 - 12. При этом наблюдается растворение значительного количества сульфида сурьмы в результате протекания реакций:



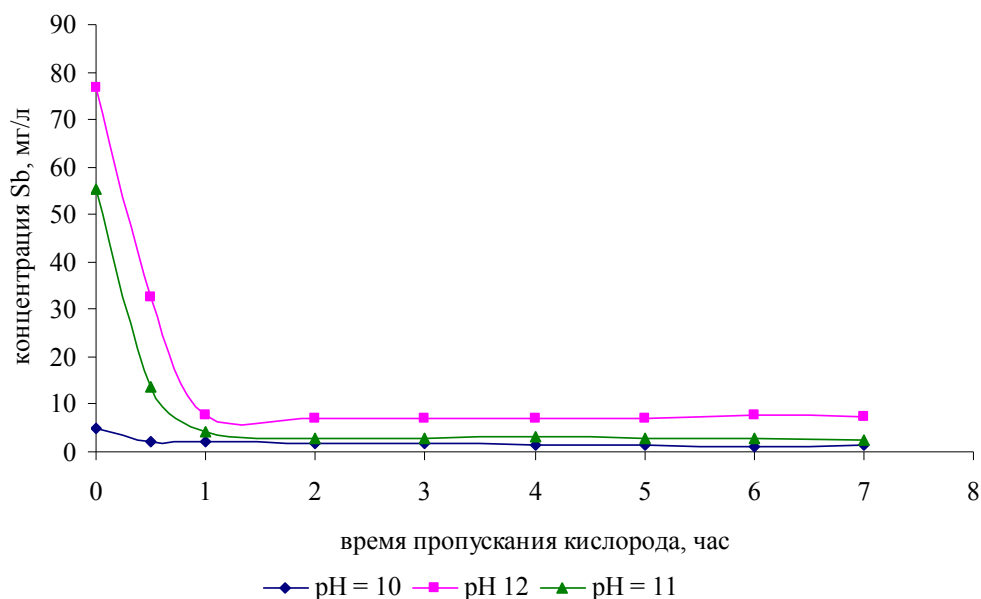
Проведены исследования поведения сульфида сурьмы при окислении нейтрализованного известью биокека кислородом. Газ подавался в пульпу путем диспергации.

Данные об изменении концентрации сурьмы в жидкой фазе в процессе окисления представлены на рисунке.

При пропускании кислорода происходит окисление сернистых анионов, а также тиаантимонат- и тиаантимонит- ионов. Об этом свидетельствует повышение концентрации кислородсодержащих соединений сурьмы в растворе. При этом образуются антимониты, которые способны окисляться до антимонатов. SbO_3^{3-} и SbO_4^{3-} , в отличие от сульфидных комплексов, не оказывают сильного негативного влияния на процесс цианирования.

Следует отметить, что основное количество SbS_3^{3-} и SbS_4^{3-} окисляется в течение первого часа, после чего общая концентрация сурьмы в растворе практически не изменяется.

Проведено сорбционное выщелачивание проб биокека, подвергнутого предварительному окислению и без такового. Установлено, что скорость растворения и, как следствие, извлечение золота из обработанного биокека значительно выше, чем при выщелачивании без предварительной подготовки.



Зависимость концентрации сурьмы в жидкой фазе от времени пропускания O_2

Таким образом можно заключить, что использование операции предварительного окисления приводит к снижению концентрации сульфидных комплексов сурьмы, образующихся в процессе нейтрализации кеков биоокисления, и является эффективным с точки зрения снижения «вредного» воздействия сернистых соединений сурьмы на процессы цианирования и сорбционного выщелачивания. Это проявляется в снижении расхода основных реагентов, а также в повышении извлечения золота на сорбент и чистоту катодного осадка.

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ РЕАКТИВА ШВЕЙЦЕРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМВОЛОКНА

Марченко Н.В., Алексеева Т.В.

*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия*

Цель работы: Предложить способ переработки медьсодержащих отработанных растворов, используемых при производстве искусственных волокон, с выделением меди в виде продукта, имеющего высокую потребительскую стоимость.

Мысли о возможности получения искусственных волокон из природных полимеров были высказаны Робертом Гуком в 1665 г. Первое реальное предложение получить искусственные волокна на базе эфиров (нитратов) целлюлозы относятся к 1855 г. Однако крайне высокая пожароопасность нитрошелка, привела к необходимости поиска реактивов для омыления нитрошелка щелочными растворами до гидратцеллюлозных нитей. В 1857 г. профессор Р. Швейцер предложил медно-аммиачный раствор - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$, как реагент для обработки хлопковой целлюлозы. Раствор гидрата окиси меди в крепком аммиаке, оказывал весьма положительное действие на волокна целлюлозы. [1]

На основе этого предложения с 1982 г. при производстве химволокна стали применять в качестве растворителя «реактив Швейцера» и получили из медно-аммиачного раствора целлюлозы гидратцеллюлозные волокна. [2,3]

На их основе начали производство «медно-аммиачного шелка», показанного на рис.1, который и до настоящего времени широко получают в мире, в том числе и в Красноярске на ОАО «Химволокно». Отработанные растворы, использованные в производстве химволокна, содержат до 180-185 г/л меди, извлечение которой в виде товарного продукта является экономически и экологически важным.

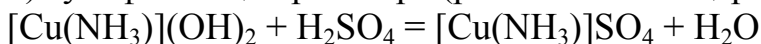


Рис. 1. «Медно-аммиачный шелк»

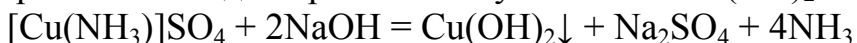
С Красноярского завода ОАО «Химволокно» на исследования поступил раствор, содержащий 181 г/л меди, с плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$. В лабораторных условиях были проведены исследования по выделению меди из этого раствора (реактива Швейцера) в форме малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. [4]

Для выделения меди из раствора в виде порошка малахита было предложено произвести ряд последовательных операций [5]:

1) Сульфатизация раствора (реактива Швейцера) серной кислотой:



2) Обработка полученного сульфатного раствора 20-%-ным раствором горячей NaOH до образования суспензии - $\text{Cu}(\text{OH})_2$



3) Продувка через эту суспензию CO_2 с образованием малахита:



Контроль за осуществляемым процессом вели по убыли концентрации меди в растворе и качеству получаемого осадка. Концентрацию меди в растворе определяли рентгеноспектральным анализом и титрованием по стандартной методике. После проведенных исследований были выполнены расчеты и построены графики зависимости остаточного содержания меди в растворе от расхода серной кислоты и щелочи.

В результате экспериментов, было установлено влияние на полноту извлечения меди из раствора - расхода серной кислоты и раствора щелочи. Продолжительность продувки суспензии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ газом CO_2 , то есть его расход, повлиял на цвет получаемого порошка (рис. 2) – чем больше расход CO_2 , тем более темного цвета получали осадок.



Рис. 2. Порошок основного карбоната меди

Лучшие результаты были достигнуты при расходе серной кислоты - 120%, а щелочи – 150-200 % от теоретически необходимых для протекания реакций. Дальнейшее повышение расходов реагентов не целесообразно, так как это не влияет на остаточное содержание меди в растворе, но увеличивает затраты на извлечение меди из раствора (табл.1, рис.3).

Таблица 1. Результаты лабораторных исследований

№ п.п.	Расход H_2SO_4 , % от теоретически необходимого	Расход $NaOH$, % от теоретически необходимого	Остаточное со- держание меди в растворе, г/л	Извлечение меди из раствора в осадок, %
1	100	150	10,4	94,25
2	110	150	8,7	95,19
3	120	150	4,1	97,73
4	130	150	4,0	97,79
5	120	80	36,4	79,89
6	120	90	21,5	88,12
7	120	100	8,2	95,47
8	120	120	5,1	97,18
9	120	150	4,1	97,73
10	120	200	2,5	98,62

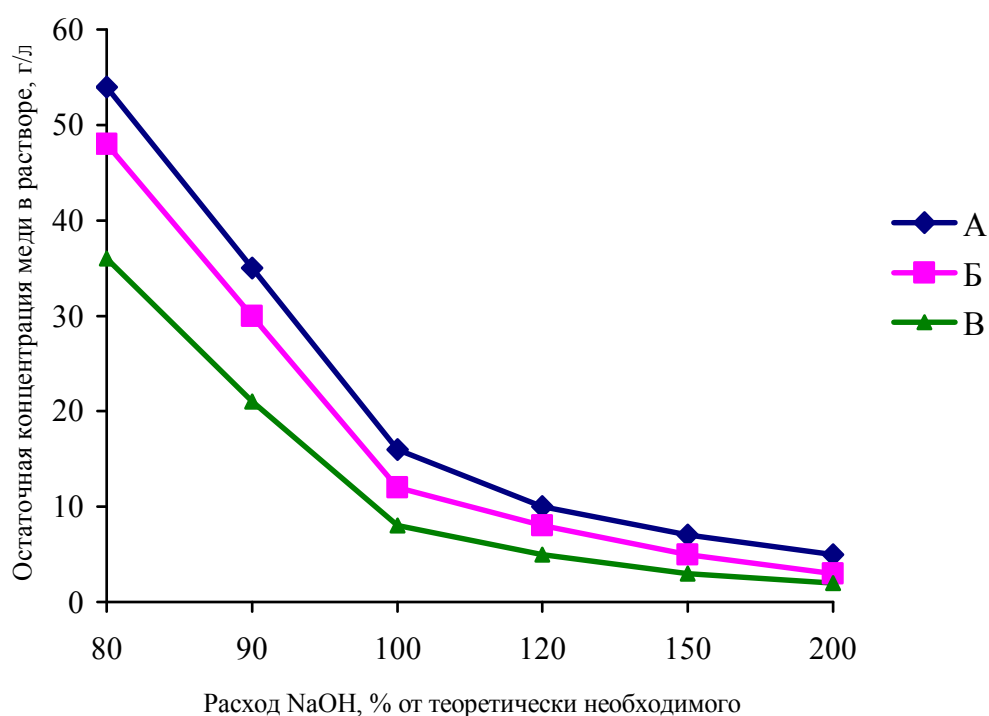


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания меди в растворе от расхода щелочи – $NaOH$ при расходе серной кислоты на сульфатизацию:

А – 100 %, Б -110%, В -120% (от теоретически необходимого)

Остаточное содержание меди в растворе (реактиве Швейцера) после выделения малахита составило 2,5-4 г/л, что соответствует извлечению меди из исследуемого раствора на 97,7 - 98,5%.

Медь, в результате проведенных экспериментов, была выделена в виде порошка малахита, имеющих высокую товарную стоимость - около 3-3,5 тыс. руб./кг.

Проведенные исследования доказали возможность переработки медьсодержащих отработанных растворов, используемых при производстве искусственных волокон, с выделением меди в виде продукта, имеющего высокую потребительскую стоимость. То есть проведенная работа имеет высокую экономическую и экологическую значимость.

Список литературы

1. www.textile-press.ru
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия/ А.А. Петров – М.: Высшая школа, 1981. – 592 с.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химии/ М.И. Гельфман. – СПб.: «Лань», 2003. - 336 с.
4. Леенсон И.А. Загадки малахита/ И.А. Леенсон. – М.: Химия и жизнь, 1993, № 9, с.60
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества/ Ю.В. Карякин. –М.: «Химия», 1974. – 408 с.

ПОТЕРИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПУТИ ИХ СНИЖЕНИЯ В ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Катышева С.В.

*Иркутский Государственный Технический Университет,
г. Иркутск, Россия*

Стабильная работа любого горно-металлургического предприятия возможна только при устойчивой сырьевой базе и постоянного прироста запасов добываемого металла. В настоящее время геологоразведка осуществляется только крупными золотодобывающими предприятиями. При переработке золотосодержащих руд отмечаются значительные потери металла в горнодобывающем производстве, на золотоизвлекательных фабриках, медеплавильных и аффинажных заводах.

Среднестатистические потери благородных металлов на этих производствах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Потери золота в горно-металлургическом производстве

Виды производства	Потери металла, %
1. Добыча руды подземным способом	3-6
2. Переработка руды на флотационных фабриках	5-10
3. Переработка руды на цианистых фабриках	4-8
4. Переработка флотоконцентратов на медеплавильных заводах	2-4
5. Аффинаж	0,1

Как видно безвозвратные потери могут достичь 16-20%. На золото-извлекающих фабриках значительные потери золота происходят с хвостовыми продуктами в хвостохранилищах. На медеплавильных заводах – со шлаками отражательной плавки. На всех видах производств главная задача состоит в осуществлении технологии по снижению упущенных потерь. Например, при выемке руды возвращаются к отработке охранных целиков с последующей бетонной закладкой, также используют гидросмыв обогащенной по золоту мелочи, образующейся при буровзрывных работах; появляется информация об использовании алмазных фрез для выпиливания добычи руды из забоев вместо взрывного способа.

Потери металла со шлаками на медеплавильных заводах снижаются за счет правильного расчета шихты и добавки флюсов. На золотодобывающих предприятиях существенный прорыв произошел за счет внедрения технологии штабельного выщелачивания, позволяющей перерабатывать руды ранее считавшиеся забалансовыми или с убогим содержанием золота от 1 до 2,0 г/т.

Другим направлением повышения эффективности работы горно-рудного предприятия стало вовлечение в эксплуатацию долголетних отвалов, находящихся в хвостохранилище. Примерные расчеты после опробования законсервированных отвалов фабрик Сибири, Забайкалья, Якутии показывают, что в них сосредоточено не менее 100 т золота. Потери золота с хвостами фабрики особенно высоки в первые годы работы, поскольку подается руда с высоким содержанием золота. Кроме того технология переработки руд в 40х-50х годах оставалась довольно простой, основанной на применении амальгамации и гравитации. Технология пульпоподготовки руды не позволяла проводить тонкое измельчение.

Ниже в таблице 2 приведены результаты обследования хвостохранилищ ряда фабрик. Эффективность переработки отвалов подтверждается экономическими критериями, во-первых, дополнительно извлеченным золотом; отвалы легко доступны и могут отрабатываться с поверхности. Затраты на рудо и пульпоподготовку составляют 40-50% от общефабричных. Поскольку отвалы после длительного хранения сильно изменяют свои рео-

логические характеристики, например под действием переменных температур «летом – зимой» их прочность по сравнению с рудой уменьшается на 20-25%. Поэтому расход электро энергии на пульпоподготовку снижается до 10-12 квт/ч против 40-50 квт/ч для руды, т. е. удельная производительность мельниц становится больше. Отвалы легко измельчаются совместно с рудой на второй стадии измельчения. Наибольшая экономия наблюдается при сравнении с подземным способом отработки руды. При замене руды на эквивалентное количество по золоту хвостов затраты на переработку руды снижаются на 20%.

Отвалы предприятия А являются хвостами амальгамационно-флотационной технологии извлечения золота из руд отработанных в 50х годах. Опробование проводилось бороздковым методом. Содержание золота в пробах составило 6,0 г/т. До 50% золота сосредоточено в классе +0,16 мм, остальное – в классе –0,074 мм.

Таблица 2. Относительное содержание золота в отвалах предприятий

Показатели	Предприятия				
	А	Б	С	Д	Е
Условное содержание золота в рудах текущей добычи, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Относительное содержание золота в отвалах прошлых лет, %	150,0	120,0	240,0	50,0	180,0

Таблица 3. Рациональный анализ золота в хвостах

Формы золота	Содержание	
	г/т	%
Золото:		
свободное	1,00	16,62
в сростках	3,5	58,14
в пленках	0,76	12,62
в сульфидах	0,38	6,31
в кварце	0,38	6,31
Итого	6,02	100,0

По данным рационального анализа и распределения золота по классам крупности предпочтительной оказалась гравитационно-цианистая технология переработки отвалов, применяющаяся и при переработке руд на действующей фабрике. При гравитационном обогащении извлечение золота при выходе гравеоцентрата 2,5% составило 27%. Вывод крупного золота стабилизировал цианистый процесс. Общее извлечение золота составило 88% при их доизмельчении до -0,1 мм.

Отвалы перерабатывались совместно с рудой, содержащей 3,5-4 г/т золота. Количество переработанных отвалов составило от 15 до 20% к массе руды.

На кафедре МЦМ ИрГТУ по комплексной программе МинВуза за несколько лет были исследованы 11 отвалов наиболее крупных предприятий золотодобывающей промышленности.

Выводы

1. Техногенные отвалы являются резервом сырьевой базы золотодобывающей промышленности.

2. Переработка отвалов может производиться на действующих фабриках совместно с рудой.

3. Вовлечение в эксплуатацию техногенных отвалов является прибыльным процессом, поскольку затраты на добычу и переработку отвалов значительно по сравнению с рудой.

Список литературы

1. Технология извлечения золота, серебра и цветных металлов из отвальных хвостов обогатительных фабрик/ В.А. Бочаров, С.И.Черных, Г.С.Агафонова, И.И.Херсонская, Г.А. Лапшина. – М: Цветная металлургия, 2002.
2. Современное состояние и перспективы вторичной переработки золото-содержащего сырья/ О.А. Пунишко, Л.Е. Телегина. – М.: Цветмет экономики и информации, 1986. – 52 с.
3. Научно-практические основы формирования отходов золотоизвлекательных фабрик как техногенного сырья и вопросы их переработки/ О.А. Пунишко, Д. В. Ходжер – Иркутск: Издательство Иркутского государственного технического университета, 2003. – 138 с.

WASTE NOBLE METALS AND TRACKS LOWERING LOSS

Katsheva Sophia Vladimirovna

Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia

This article is considered varieties of waste gold in mining and smelting factory and possible tracks lowering loss. Waste noble metals in mining and smelting factory are 16-20%. One of varieties tracks lowering loss is use to contents of tailing storage.

ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШАХТНЫХ АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Матюхин В.И., Коновалов И.С., Матюхин О.В.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия*

Теория тепломассообмена в плотном слое позволила сформулировать основные принципы создания эффективных шахтных агрегатов. Используя аналогию температурных и скоростных полей газового потока в плотном продуваемом слое было установлено, что степень равномерности распределения кислородно-воздушного дутья по сечению печи зависит от его параметров, способа подачи, распределения топлива по высоте и сечению слоя, гидродинамики удаления расплава. При использовании кольцевой раздачи воздушного потока по фурмам происходит первоначально равномерное распределение его по периметру агрегата. Глубина проникновения воздушных струй в слой определяется их начальной кинетической энергией. При существующих размерах фурм диаметром 150...200мм и более при максимально возможном для реальных условий расходе воздуха воздушная струя имеет среднюю скорость на входе в слой 10...15м/с и обладает кинетической энергией не выше 150...170Вт, что обеспечивает глубину ее проникновения в слой в горизонтальном направлении на расстояние не более 3...5 диаметров кусков шихты. Ближе к летке в поперечном направлении шахты формируется область повышенной газопроницаемости слоя вследствие фильтрационного разрыхляющего эффекта движущегося расплава из верхних горизонтов к выпускному отверстию. Однако наличие разрыхляющего конуса шихты с невысоким аэродинамическим сопротивлением приводит к созданию условий для фонтанирования мелкодисперсных материалов в этой области и непроизводительными потерями дутья.

При недостатке воздуха из-за низких температур развиваются процессы химического недожога, что снижает и эффективность использования топлива, и производительность печи. Одним из наиболее оперативных и эффективных способов управления процессом горения твердого топлива в слое и плавления шихты является равномерное распределение воздушного дутья по сечению агрегата, которое достигается при учете аэродинамического сопротивлением сети.

При кольцевой раздаче воздушного дутья по фурмам для наиболее равномерного его распределения необходимо обеспечивать суммарную площадь поперечного сечения распределительного коллектора равной не менее утроенной площади всех питающихся из него фурм. В реальных же

условиях работы шахтных плавильных печей цветной металлургии этот показатель колеблется в пределах 0,44...0,94. При таком геометрическом соотношении коллектора и воздушной сети удельный расход воздуха по длинной стороне печи изменяется с 36...40 м³/(м²мин) у места подачи воздушного дутья до 5...7 м³/(м²мин) в наиболее удаленной части агрегата.

Наиболее равномерное распределение твердого топлива осуществляется при подаче шихтовых материалов через промежуточное загрузочное устройство конусного типа. Это мероприятие благоприятствует выравниванию гидравлического сопротивления слоя и предотвращает образование в нем продувов. Распространенная боковая подача сырых материалов в шахтную печь сопровождается их неравномерным распределением на уровне засыпи. Для улучшения распределения исходных материалов на колошнике и уменьшения последствий развития этих явлений используют механическое разбиение загрузочного конуса на два или более с применением специальных отражающих устройств (пластина, конус и др.). Двухсторонняя загрузка шихты без этих устройств не обеспечивает создание равномерных условий для плавления шихты, а в ряде случаев усиливает неравномерность распределения твердого топлива.

Условия теплообмена по высоте слоя определяются соотношением теплоемкости потока шихты ($W_{ш} = G_{ш} C_{ш}$, где $G_{ш}$ – массовый расход шихты, кг/ч; $C_{ш}$ – его кажущаяся теплоемкость, кДж/(кг·град)) и теплоемкости потока газов ($W_g = V_g C_g$, где V_g – расход газа, м³/ч; C_g – его теплоемкость, кДж/(м³·град)). В реальных условиях работы шахтных печей при рациональной высоте слоя загруженной шихты на уровне засыпи, как правило, наблюдается неблагоприятное для работы превышение значений W_g над $W_{ш}$, тогда шихта нагревается до начальной температуры газов, а газы покидают слой с существенной избыточной температурой.

Воздушные фурмы должны располагаться наклонными под углом 17...25 градусов к горизонту, а их диаметр выбирается, исходя из рациональных значений скорости выхода газов в слой заданной высоты.

При двух- и трехрядном расположении фурм наблюдается снижение уровня содержания монооксида углерода в отходящих газах в среднем до 2...3%. Благодаря подаче дутья в верхние ряды фурм удается создать условия для дожигания СО в верхней части слоя и обеспечить дополнительный подогрев опускающейся шихты. Кроме того, такая система подачи дутья способствует увеличению протяженности технологических зон плавления и перегрева расплава, что, в свою очередь, приводит к повышению его конечной температуры.

Технико-экономические показатели шахтной плавки могут быть существенно улучшены за счет рационализации профиля шахты, ее размеров и совершенствования системы удаления расплава. Уменьшение поперечного сечения горна в районе расположения фурм основного ряда по отно-

шению к размеру шахты основной высоты до 0,85 позволяет снизить объем холостой колоши, что положительно отражается на экономичности плавки.

Помимо конструктивных особенностей шахтной печи на показатели ее работы могут оказывать существенное влияние и технологические факторы. К ним следует отнести физико-химический и гранулометрический составы шихты, оптимальный размер рабочей и коксовой колош, способы ведения и интенсификации шахтной плавки. Величину рабочей и коксовой колош, как правило, завышают в 1,5...2,5 раза по сравнению с рациональной величиной, получаемой по результатам решения задачи нестационарной теплопроводности.

Возможно изменение траектории движения газов в слое по высоте агрегата при принудительном удалении части газов (до 15%) из верхней центральной области столба шихты. Результаты испытаний его на ряде промышленных агрегатов показали реальные возможности этого способа.

Для успешного ведения шахтной плавки важно иметь кокс с малой реакционной способностью. Поскольку скорость восстановления диоксида углерода в восстановительной зоне зависит в числе прочих факторов и от размеров кусков твердого топлива, то желательно их связывать с параметрами печи.

Протяженность окислительной зоны можно увеличить с использованием энергии акустического поля, формируемого непосредственно в слое. В ходе экспериментов было установлено, что при определенных параметрах такого поля в продуваемом слое кусковых материалов происходит разрушение пограничного слоя в межкусковом пространстве, уменьшение гидравлического сопротивления, увеличение скорости и глубины протекания ряда технологических процессов, повышение производительности на 15...20%. В каждом из этих случаев возрастает температура продуктов горения кокса в фокусе печи.

Подогрев воздуха в отдельно стоящих подогревателях позволяет увеличить температуру газов непосредственно в зоне горения твердого топлива. Эффективность применения подогретого воздуха заметно возрастает при температуре вдуваемого воздуха выше 350...400°C.

При обогащении дутья кислородом происходит уменьшение объема газов на единицу сгоревшего топлива, что снижает тепловые потери с продуктами горения. За счет уменьшения скорости движения газов ухудшается соотношение теплоемкостей потоков шихты и газа, поэтому степень обогащения дутья кислородом следует ограничивать.

Сжигание природного газа непосредственно в коксовой насадке шахтной печи предполагает предварительное образование газозвушной смеси перед поступлением в слой с коэффициентом избытка воздуха более 3,0. Физическое тепло газозвушной смеси способствует образованию

вблизи фурм высокотемпературной зоны горения природного газа с температурой 1100...1150°C.

Главной причиной сдерживающей внедрение вышеперечисленных способов, следует считать консерватизм технологов, не стремящихся обременять себя заботами, связанными с внедрением новых процессов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

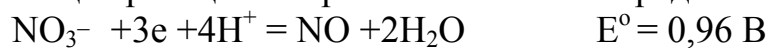
Цогтхангай Д., Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.

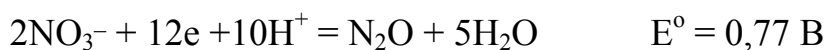
*Уральский Федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина Екатеринбург, Россия*

Минералогический и фазовый состав медных концентратов комбината «Эрдэнэт» обусловлен свойствами и составом сульфидных руд месторождения Эрдэнэтийн-Овоо: основными медьсодержащими минералами руды и, следовательно, медного концентрата, являются: халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S), ковеллин (CuS), борнит (Cu_5FeS_4), пирит (FeS_2). Элементным анализом определены соотношения основных компонентов концентрата: наибольший вклад в состав вносят сульфидная сера - до 35 % и железо - до 28%. Концентрация меди достигает 25%.

Преобладающее присутствие сульфидных фаз медных и железосодержащих минералов обуславливает выбор выщелачивающего растворителя: необходим сильный окислитель, способный превратить сульфидную серу в сульфатную, высвобождая, тем самым, катионы металлов в раствор. Таким доступным, недорогим и перспективным растворителем является азотная кислота.

Процесс окисления сульфидов в кислых средах может протекать с образованием элементной серы, тиосульфатов, сульфидов, нестехиометрических политиосоединений. В присутствии сильных окислителей сульфидная сера окисляется до сульфатной. Если окисление сульфидов рассматривать как электрохимический процесс, то его реализация определяется окислительным потенциалом растворителя. С этой точки зрения, наиболее эффективным окислителем также является азотная кислота, поскольку определяющие реакции нитрат-иона в кислой среде:





характеризуются высокими значениями потенциалов.

Основные составляющие медного концентрата сульфидные минералы при взаимодействии с азотной кислотой могут образовывать водорасстворимые, твердые и газообразные продукты:

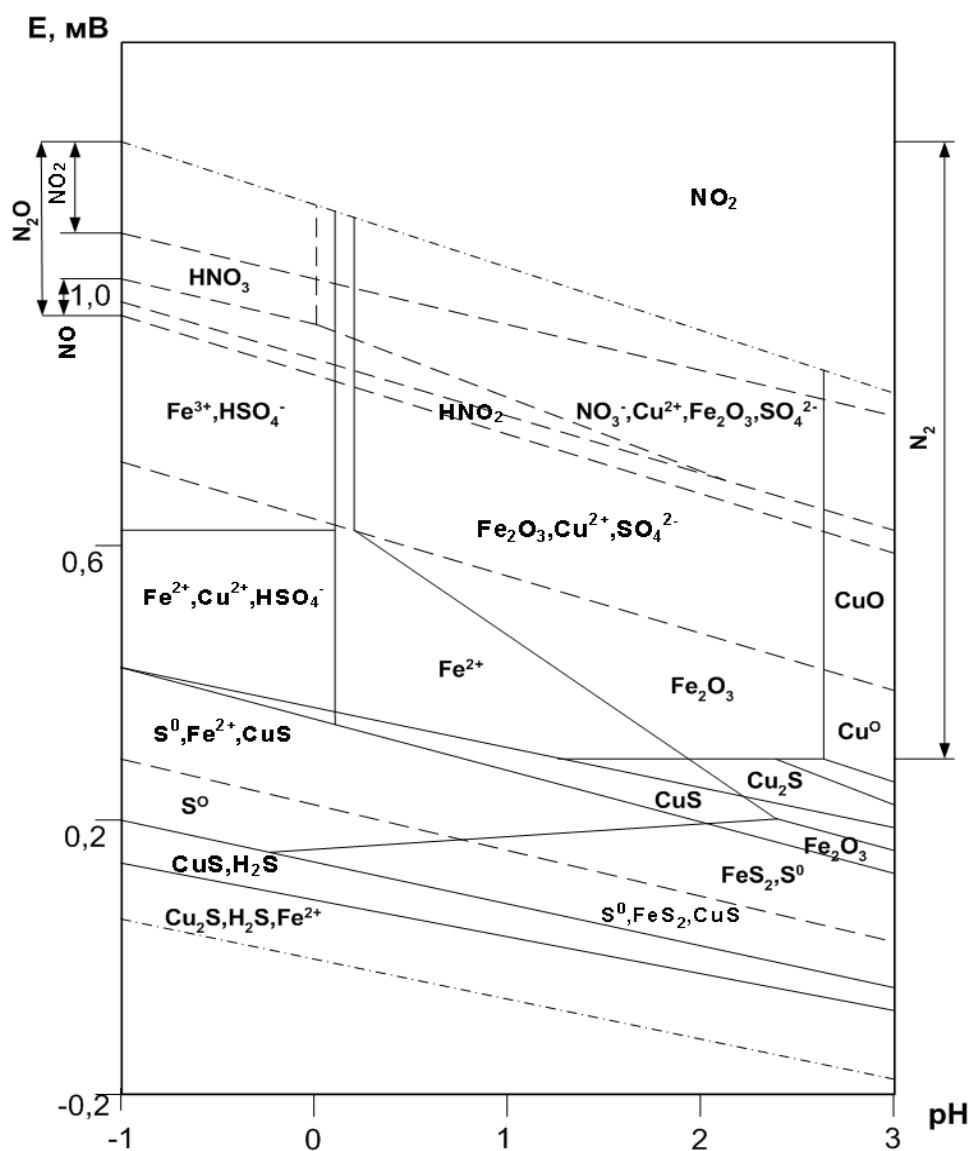
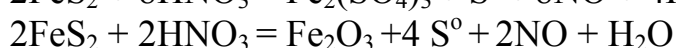
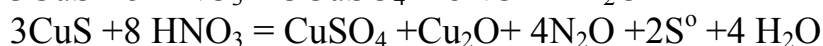
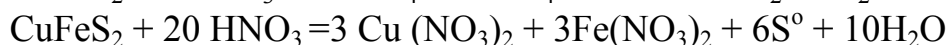
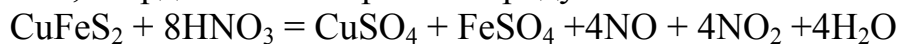


Рис. Комбинированная диаграмма существования соединений меди, железа, серы при взаимодействии с азотной кислотой при температуре 100°С

На основании анализа вероятных реакций выбраны элементы, ионы, твердые фазы, газообразные продукты, сочетания которых сформированы как исходные данные для программы HSC при мольном соотношении сульфидов и азотной кислоты 1:8 и температуре 20 и 100°C (Рисунок).

Как следует из комбинированной диаграммы возможных взаимодействий в системе медь-железо-сера-азотная кислота при 20°C продуктами окисления сульфидов меди и железа в азотной кислоте являются Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} . При этом в кислой среде при $\text{pH} < 1,5$ и $E = 0,4 - 0,8$ В присутствуют только катионы меди и железа, а при меньшей кислотности Cu^{2+} и Fe_2O_3 , что свидетельствует о возможности разделения меди и железа в процессах окисления.

Стабильное состояние элементной серы возможно в максимальном диапазоне потенциалов 0,4 – 0,2 В в интервале значений pH от 0 до 3 и в минимальном – 0 – 0,2 В при pH от 3 до 0. Повышение температуры несколько уменьшает вероятность ее образования.

Устойчивые соотношения окисленных и восстановленных форм азота также можно регулировать величинами E- pH и температурой. Для стабильного состояния NO_3^- или HNO_3 в водных растворах необходимы высокие значения потенциалов: 0,94 -0,96 В при pH 0,50 -0,67 В при pH 3.

Важно отметить, что с повышением температуры уменьшается вероятность существования в водных растворах азотной кислоты таких оксидов, как NO и NO_2 , что обусловлено уменьшением активности растворенных газов при повышении температуры.

THERMODYNAMIC STUDY OF THE LEACHING PROCESS OF COPPER CONCENTRATE WITH NITRIC ACID

Tsogthangay D., Naboychenko S.S, Mamyachenkov S.V, Anisimova O.S.

*The Ural Federal university of the first President of Russia B.N. Yeltsin
Ekaterinburg, Russia*

The results of thermodynamics analysis of processes, products and equilibrium in the system copper-iron-sulfur-nitric acid are presented at 20°C и 100°C. It is shown that the oxidation products of sulfides of copper and iron in nitric acid are Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , which indicates the possibility of effective leaching of sulfide minerals.

RECEPTION OF FERROTUNGSTEN BY METALOTERMIC METHOD FROM TUNGSTEN CONCENTRATE

Golovchenko N.J., Bayrakova O.S., Aknazarov S.Kh., Ksandopulo G.I.

Introduction

The problem of spent experimental researches will consist in an establishment of technological parameters of reception ferrotungsten by metalotermic method (SHS) from raw material of Republic of Kazakhstan contains wolfram (concentrates). Increase in an output of an alloy and increase in extraction of tungsten due to application of the equipment providing superfluous pressure at burning of SHS-systems.

Experimental part

For carrying out of experiment the designed components of mixture carefully mixed up fallen asleep in a reactor from not burnt porcelain and pressed. Burn slightly mixes were made by nichromium spiral connected to the laboratory transformer. Very rough burning with disorder the melt was observed. The output of an alloy made the little more than 80 % from settlement.

For decrease in speed of burning and temperatures carried out experiments on selection of the ballasting additive allowing to lead process to quieter current of reaction. As the ballasting additive used oxide of aluminum, as theoretically expected product oxidation-reduction of aluminothermy processes.

In table 3 presented results of the carried out experiments. From the received data follows that introduction of ballast already in quantity 10 grams promotes increase in an output of an alloy almost on 7,0 %. The highest results are found out at the additive in mixture 20 grams of aluminum oxide. Excess of this quantity is not expedient as the output of a suitable alloy is essentially reduced.

Table 3. Influence of quantity of ballasting additive Al_2O_3 on output of alloy

№	Composition mixture, grams					Mass of alloy, grams	Rating mass of alloy, grams	Output of theoretic, %
	Concentrate	Fe	Al	Fluor-spar	Aluminum oxide			
1	300	12	75	11	-	174,2	217	80,3
2	300	12	75	11	10	187,0	217	86,6
3	300	12	75	11	15	195,0	217	89,4
4	300	12	75	11	20	200,9	217	92,6
5	300	12	75	11	25	198,5	217	91,5

In the subsequent experiments was used a ballast ground slag of the previous swimming trunks. In table 4 calculations are resulted of structure of an alloy and weights of an ingot in comparison with experimentally received data. The maintenance of tungsten in a real ingot and slag was determined by method X-rays structural analysis.

Table 4. Influences of quantity of a ballast on the maintenance of tungsten in an alloy by results of the analysis

№	Structure mixture, gr					Mass of alloy	Rating mass of ingot	Rating composition of alloy		Tenor W in slag, %	Tenor W in alloy, %
	Fe	Concen-	Al	Fluor spar	Slag			W, %	Fe		
1	12	300	75	11	-	174	217	73	27	2,4	50,75
2	12	300	75	11	10	187	217	73	27	1,89	69,08
3	12	300	75	11	15	195	217	73	27	1,07	70,58
4	12	300	75	11	20	200	217	73	27	0,3	77,86
5	12	300	75	11	25	198	217	73	27	0,9	74,42

Table 5. Structures mixture

№	Structure mixture, %							Output of teoritic, %	Tenor W in alloy, %
	Tungsten-containing material	Fe ₂ O ₃	NH ₄ N O	KNO ₃	Na-NO ₃	Al	Fluor spar		
1	58,4	9,2	—	—	—	28,2	4,2	—	—
2	59,2	2,8	17,8	—	—	17,3	2,9	50	32
3	54,55	2,4	—	21,8	—	18,2	3,05	96	36-43
4	54,55	2,4	—	—	21,8	18,2	3,05	93	36-43

The data resulted in table 4 show essential dependence of the maintenance of tungsten in slag and an alloy from quantity entered in mixture ballasting additives. In both cases the experiments put with use of additives give higher parameters of process. At introduction 10 grams of ballast the maintenance of tungsten in slag is reduced on 21 % and an alloy increases for 26,5 %. This fact testifies to essential decrease in losses of scarce and expensive metal and economic feasibility of use of ballasting substances. At the same time it has been established that the increase in the additive from above 20 grams conducts to decrease in an output of alloy and extraction of metal as it is evidently. At carry-

ing out of the given experiment it was revealed that during course of regenerative reactions in system there was an essential decrease in temperature of burning of mixture. The reason for this is decrease in thermal balance of system due to losses of heat on heating and fusion of a lot of a ballast at enough high speed of process.

The received alloys were analyzed on x-ray spectrometer.

Analyzing results of experiments, came to a conclusion that application as the warming up additive of ammoniac saltpeter is not desirable because of rough course of reaction and loss of metal in slag. The output and extraction of metal at application potash and sodium saltpeters are identical, but in case of application potassium saltpeters using results of the previous works slag can be used as prolonged potash fertilizer.

Conclusions

1. Limits and speed of burning of system $WO_3 + Al$ are determined at diluting mixes by surplus of aluminum.
2. Structures mixture from various raw material are designed.
3. Influence of the ballasting additive on output of alloy and extraction of target metal (table 4) is revealed.

The literature

1. Zelikman A.N., Nikitin L.S. tungsten. M.: Metallurgy, 1978, 272 p.
2. Gotman P.E., Berezin V.B., Khaikin A. Electrochemical materials. The directory. M.: Energy, 1969, 544 p.
3. K.Dzh. Smitells. Tungsten. Translate with English 1958, 414 p.
4. Pliner J.L., Ignatenko G.F. Restoration of oxides of metals aluminum. M.: Metallurgy, 1967, 248 p.
5. Merjanov A.G. Process of burning in physikochemistry and technologies of inorganic materials. Successes of chemistry. T. 72, №42003, With. 323-339 (342).
6. Novikov N.P., Borovinskaja I.P., Merjanov A.G. Process of burning in chemical technology and metallurgy. Chernogolovka, 1945, p. 174-188.
7. Pliner J.L., Suchilnikov S.I., Rubinshtein E.A. Aluminothermic manufacture of ferroalloys and ligature. M.: Metalurgizdat., 1963, 175 p.
8. Dubrovin of Ampere-second., Gorelkin O.S., Demidov J.J., etc. Metalotermic processes in chemistry and metallurgy. Novosibirsk: the Science, 1971, p. 121-130.
9. GOST 2211-94, IUS 992.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СРЕДНЕ-ТИМАНСКИХ БОКСИТОВ НА ГЛИНОЗЕМ И ЧУГУН

Кырчиков А.В., Логинова И.В.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, г.Екатеринбург, Россия

При переработке главной алюминиевой руды – бокситов, разных месторождений, образуются красные шламы, которые выводятся из процесса в виде пульпы ($\eta=2-2,5$) и сливаются на хранение в шламохранилища.

При производстве 1 т алюминия в России выбрасывается до 2-3 т красного шлама.

Красные шламы являются техногенными отходами. На шламохранилищах их скопилось огромное количество – более 100 млн. т. Сооружения для хранения занимают большие земельные площади (более 100 га) и являются источником щелочных шламовых вод. В летний период шламовые поля могут являться источником мелкодисперсной пыли.

Состав красных шламов колеблется в следующих пределах, %: 2-5 Na_2O ; 10-20 Al_2O_3 ; 4-10 SiO_2 ; 40-60 Fe_2O_3 ; 1-15 CaO ; 3-15 TiO_2 ; влажность до 30-40.

Требуются значительные затраты на эксплуатацию шламохранилищ и системы гидротранспорта.

За рубежом значительную массу красных шламов выбрасывают в море.

Для бокситов Среднего Тимана применена новая технология безотходной переработки сырья с использованием активной щелочи, которая позволила существенно повысить извлечение глинозема, получить богатые железом и титаном красные шламы.

В данной технологии предполагается переработка бокситов с получением кондиционных красных шламов. Доменная плавка полученных шламов позволяет получить природнолигированный чугун и богатый титаном и редкими металлами шлак.

Суть исследований сводится к обработке боксита определенным объемом щелочно-алюминатного раствора, при нагревании его до полного упаривания пульпы, с последующей выдержкой при $t=300^\circ\text{C}$ в течение одного часа. В результате происходит интенсивное взаимодействие активной каустической щелочи алюминатного раствора с глиноземом и железосодержащими компонентами боксита с образованием алюмината и феррита натрия. Также при этом получается силикат натрия. Полученную пробу выщелачивали водой при температуре $60-70^\circ\text{C}$ с переводом полезных компонентов в раствор. В данных условиях силикат натрия удерживался в

алюминатном растворе в метастабильной области II (Рис. 1), алюмосиликатного раствора без прохождения вторичных потерь в виде гидроалюмосиликата натрия (ГАСНа).

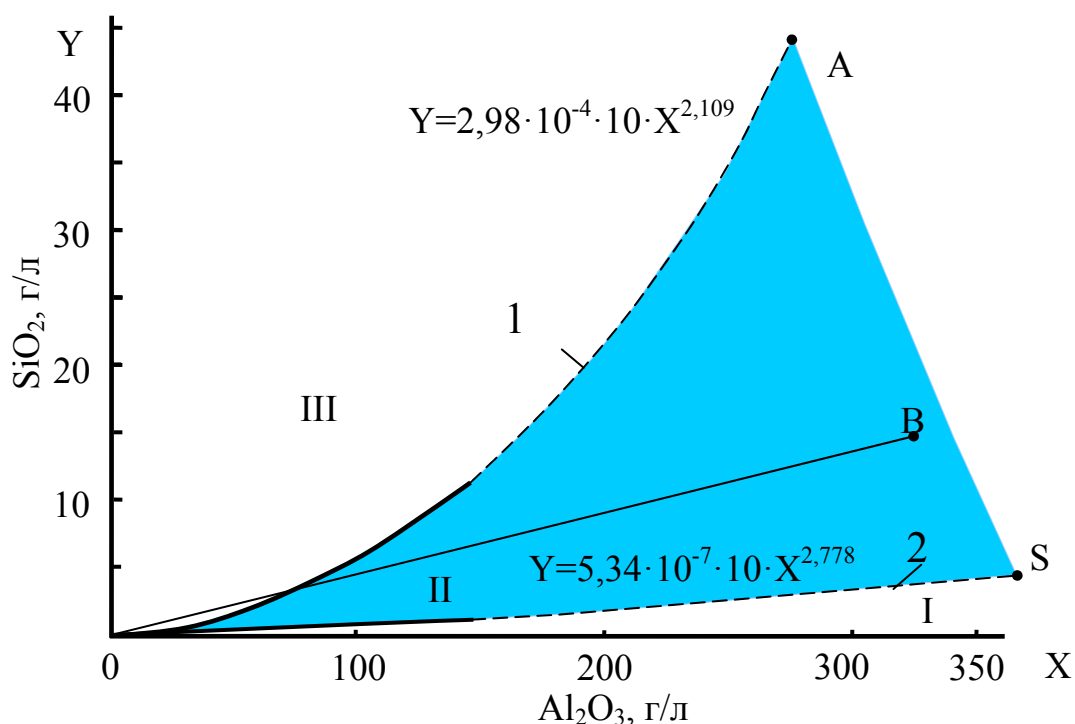


Рис. 1. Зависимость изменения предельной метастабильной(1) и равновесной (2) относительно ГАСН концентрации SiO₂ в алюминатных растворах

На рисунке 1 в области метастабильного равновесия показана точка В, которая характеризует максимальный переход кремнезема из навески боксита при его полном разложении. Хорошо видно, что при разбавлении полученного раствора кремнезем остается в растворе. Такой способ позволяет получить безщелочные высокожелезистые шламы. Алюмосиликатный раствор в дальнейшем обескремнивали с получением ГАСНа, типа цеолита. Извлечение глинозема в раствор при этом достигает 93-96%.

Результаты химических анализов показывают, что шлам богат по содержанию Fe₂O₃ и TiO₂. Усредненные результаты химических анализов красных шламов, %: Fe-58,71; Ti-4,84; Ni-0,17; Cr-0,2; Al-2,23; Mn-0,83; V-0,13; Si-2,57; S-0,04; Ca-0,30; Na-0,19. Такие шламы предлагается в дальнейшем использовать в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии.

Из образцов шлама, полученных по новой технологии, при содействии института Металлургии УрО РАН, были произведены отливки чугуна. Проведен химический анализ проб. Содержание элементов в полученном чугуне следующее: V – 0,12%; Cr – 0,046; Mn – 0,93; Co – 0,048; W – 0,6.

В процессе плавления ценные легирующие компоненты из шлама переходят в состав чугуна – получается так называемый природнолигированный чугун, шлак после плавки, обогащен оксидами титана, кальция и редкоземельными элементами.



Рис. 2. Фотография легированного чугуна из красных шламов

В результате проведенных исследований предложен способ переработки бокситов, позволяющий не только значительно повысить извлечение Al_2O_3 из бокситового сырья, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, но и решить одну из основных проблем глиноземного производства – повышение комплексности переработки бокситового сырья.

Появляется возможность решения одной из серьезных экологических проблем алюминиевой промышленности, связанной с хранением красных шламов на шламохранилищах, за счет использования их в качестве сырья для получения чугуна и высокотитанистых шлаков.

О МОДЕЛИРОВАНИИ АДСОРБЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

Мальцева Т.В., Орловская Н.Ф., Шестернева О.В.

*Сибирский государственный аэрокосмический университет
им. М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия*

Исследование эффективности удаления сернистых соединений и смол из дизельного топлива сорбентами проводили методом планирования

эксперимента, применяли многоуровневый факторный план D₉ (3⁴//9/16) [1]. Это позволило определить эффективный сорбент и соответствующие технологические параметры процесса.

В результате были получены неполные квадратичные модели содержания серы в топливе и его оптической плотности вида

$$\begin{aligned} \tilde{y} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_{11} \cdot z_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{22} \cdot z_2 + \\ & + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{33} \cdot z_3 + \beta_4 \cdot x_4 + \beta_{44} \cdot z_4. \end{aligned} \quad (1)$$

В имеющихся неполных квадратичных моделях (1) требовалось проверить значимость коэффициентов, а также ряд других статистических гипотез. Сложность заключалась в том, что указанный план не является центрированным, а число опытных точек совпадает с числом оцениваемых параметров, что в свою очередь приводит к недостаточности числа степеней свободы для осуществления, например, проверки модели на адекватность. И использованный план не является центрированным, а значит «недостающие» повторные опыты не могут быть произведены в одной из точек плана, что приводит к невозможности построения оценки дисперсии выхода модели. Было решено провести повторные измерения во всех опытных точках. В каждой опытной точке проводилось по два дублирующих опыта с одним измерением в каждом.

Известно, что случайная помеха выхода имеет нормальное распределение $N(m_y, \sigma_y^2)$. В связи со спецификой выбранного плана дисперсия выхода модели в данном случае рассматривалась как средняя дисперсия воспроизводимости [2] (дисперсии в серии признаны однородными по статистике Кочрена [4] при уровне значимости 0.05).

Так как выход модели (1) имеет нормальное распределение, для проверки значимости коэффициентов применялась статистика Стьюдента [3], которая привела, в конечном счете, при уровне значимости 0.05 к следующим моделям

$$\tilde{y}_S = 942.4 - 15x_2 - 12.5x_4 \quad (2)$$

$$\tilde{y}_{OP} = 0.2339 - 0.0067x_2 - 0.0072z_2 - 0.0083x_3 - 0.0192x_4 + 0.0069z_4 \quad (3)$$

Уменьшение числа оцениваемых параметров в моделях (2) и (3) устраняет «недостаток» степеней свободы и позволяет произвести проверку ряда статистических гипотез, в частности проверку адекватности и информационной способности полученных моделей по критерию Фишера [2]. В результате обе модели были признаны адекватными и полезными при уровне значимости 0.05. Следует отметить, что информационная ценность модели содержания серы в топливе подтвердилась лишь при техническом осмысливании результата [2] (снижение ошибки прогноза по сравнению с моделью с постоянным выходом составляет 62.2%).

Список литературы

1. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента. – М.: «Наука», 1976.
2. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский – М: Финансы и статистика, 1981.
3. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ, 3-е изд.: Пер с англ. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2007. – 912 с.
4. Рубан А. И. Методы анализа данных: Учеб. пособие. 2-е изд., исправл. и доп. / А. И. Рубан. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004. – 319 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ

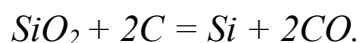
Тимофеев А.К., Немчинова Н.В.

*Национальный исследовательский Иркутский государственный
технический университет, Иркутск, Россия*

Кремний – полупроводниковый материал, находящий всё бóльшее применение в качестве фотоэлементов для солнечной энергетики и микроэлектроники. Основным сырьем для получения фотоэлементов является кремний металлургических марок.

В промышленности технический (металлургический) кремний получают в руднотермических печах (РТП) из кремнеземсодержащего сырья с содержанием SiO_2 не менее 98,5 %. Рудным сырьем могут служить кварц, кварцит, кварцитовидные песчаники, гранулированный кварц и др. В качестве углеродистого восстановителя используют каменный уголь, нефтяной кокс, древесный уголь [1].

Технология выплавки кремния может быть описана основной реакцией [2]



Получение кремния в РТП – сложный высокотемпературный технологический процесс, сопровождающийся протеканием различных химических реакций с образованием промежуточных соединений и с помощью известных физико-химических методов анализа практически невозможно адекватно оценить процессы, протекающие непосредственно в металлургическом агрегате.

Поэтому для изучения карботермического способа получения кремния широко применяют моделирование. В наших исследованиях мы использовали программный комплекс (ПК) «Селектор», широко применяемый для решения технологических задач. Одним из главных достоинств использования методов моделирования к изучению процесса карботермической плавки является возможность термодинамического (ТД) моделирования резервуарной динамики (например, в системе «шихта-расплав-газ»), что позволяет наиболее полно и точно реконструировать основные закономерности металлургических процессов.

С помощью ПК «Селектор» на начальной стадии наших исследований была сформирована базовая четырехрезервуарная модель [3], описывающая основные закономерности протекания физико-химических превращений процесса (рис.1).

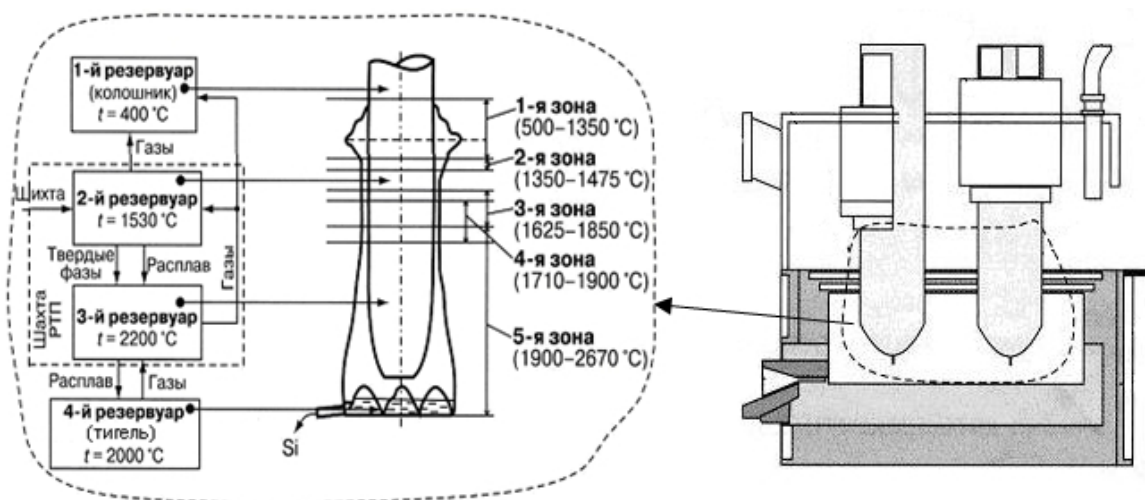


Рис.1. Схемы 4-хрезервуарной модели и РТП с температурными зонами (резервуарами)

В дальнейшем нами была сформирована расширенная восьмirezервуарная модель, наиболее полно имитирующая процесс получения кремния в РТП. Для создания модели была проведена работа по формированию списка потенциально возможных в исследуемой системе зависимых (соединения) и независимых (элементы) компонентов; определению температурных зон протекания процесса; выбору направления потоков подвижных групп фаз (газ, твердые компоненты, расплав).

Сформированная модель отвечает процессу плавки в РТП, позволяет проанализировать распределение примесных элементов в процессе плавки и содержит следующие резервуары [4].

1 и 2-ой резервуары имитируют колошниковое пространство РТП и имеют температуры, соответственно, 400 и 1100°C . В эти резервуары поступают газопылевые выбросы, образующиеся в нижних зонах печи.

Шахта печи состоит из двух резервуаров. Верхний горизонт шахты РТП (**3 резервуар**) – с температурой 1530°C (температура появления SiC), нижний горизонт РТП (**4 резервуар**) – с температурой 2200°C. В 3-ий резервуар осуществляется подача шихты, а в 4-м – происходит максимальное извлечение и накопление кремния (как за счет протекания промежуточных реакций, так и за счет непосредственного образования технического кремния из его оксида в зоне горения вольтовой дуги [2]).

5-ый резервуар модели – тигель РТП (с температурой 2000°C), где заканчивается протекание реакций в той шихте, которая проваливается из 3-го резервуара, не успев прореагировать. Также происходит накопление жидкого кремния.

6-ой резервуар модели имитирует расплав кремния, поступающий в лётку РТП, и имеет температуру 1600°C.

7-ой резервуар модели имеет температуру 1470°C, имитирует выпуск кремния из РТП с началом его кристаллизации.

8-ой резервуар имеет температуру 25°C. Данный резервуар был предназначен для сопоставления полученных данных по моделированию с химическим составом закристиализованного кремния.

В результате решений 8-мирезервуарной физико-химической модели были получены данные, которые хорошо согласуются с результатами анализа химического фазового состава кремни. Извлечение кремния по модели составило 79,6 %, что является довольно высоким показателем, характерным для кремниевых печей, оборудованных сводом. Полученные данные свидетельствует о том, что модель адекватно описывает реальный технологический процесс получения кремния в РТП.

Также нами был создан алгоритм (при использовании пакета прикладных программ «Microsoft Excel») по перерасчету химического состава шихтовых компонентов, вводимых в термодинамическую модель, в мольный эквивалент, что позволило быстро производить пересчет и использовать полученные данные в нашей 8-мирезервуарной модели.

По результатам решений сформированной нами физико-химической модели можно достаточно быстро сделать вывод о том, какое количество приблизительно технического кремния может быть получено в расплаве, а также его химический состав при использовании данных по химическому составу и загрузке конкретных шихтовых компонентов.

Работа выполнена при поддержке проектов № 2.1.2/842, № 2.1.2/11036 в рамках аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)»

Список литературы

1. Немчинова Н.В., Клёц В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. 272 с.
2. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1997. 214 с.
3. Базовая физико-химическая модель карботермической плавки кремния / Немчинова Н.В., Бычинский В.А., Бельский С.С. [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 56-63.
4. Применение физико-химического моделирования при изучении процесса выплавки кремния в руднотермических печах / Немчинова Н.В., Клёц В.Э., Бельский С.С., Тимофеев А.К. // «Цветные металлы – 2010»: материалы II Междунар. Конгресса и Выставки (2-4 сент. 2010 г., г. Красноярск). Красноярск, 2010. С. 161-166.

MODELING APPLICATION UNDER THE STUDYING OF SILICON SMELTING

Timofeev A.K., Nemchinova N.V.

National research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia

The metallurgical silicon produces under smelting in arc electric furnaces. This process links with high temperature using, complex of chemical compound of charge. For studying of the carbonthermical process methods of modelling apply widely. The thermodynamic model of Si smelting with 8 reservoirs has been generated. It allows to analyze the impurities determination in the process. The obtained modeling data testifies that this model adequately describes the real technological process of silicon smelting. The algorithm of chemical compound charge recalculation had been developed using «Microsoft Excel» program. It allows to make the recalculations quickly for using in our model.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТА

Пантелеева М.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия*

Процессы ионообменного синтеза основаны на реакциях между ионитом и раствором, содержащим одно или несколько веществ. Равновесное состояние в системах раствор – ионит подчиняется тем же законам, что и равновесие в обычных гомогенных или гетерогенных системах [1-3]. Однако свойства ионитов как полиэлектролитов переменного состава обуславливают необходимость выделения систем с их участием в особую группу [3].

Необходимым условием анионообменного синтеза является то, чтобы ионы, входящие в состав целевого соединения, содержались в исходных веществах. Произведение концентраций ионов должно быть не меньше $K_w = 10^{-14}$.

Ионообменный синтез целесообразен, когда взаимная пара образующихся электролитов обладает соизмеримыми величинами растворимости и ни один из них не может быть выделен из системы путем осаждения или кристаллизации без значительного захвата второго соединения [2].

Кроме того применение ионообменного синтеза часто предпочтительно в случае получения соединений химической чистоты, поскольку усложнение синтеза оправдывается исключением последующих операций очистки соединений. Например, получение слаборастворимых гидроксидов устраняет необходимость длительной отмывки продукта, что неизбежно при обычном осаждении.

Метод незаменим, если не удастся выделить продукт другими путями в чистом виде или в необходимой модификации. Выход целевого продукта при ионообменном синтезе обычно составляет 90 % и более.

Можно выделить следующие преимущества ионообменного синтеза. [3]

В отношении механизма реакции:

- исходные соединения не вводят в общую систему и не вступают в непосредственное взаимодействие; обмен ионами между ними происходит посредством образования промежуточного соединения

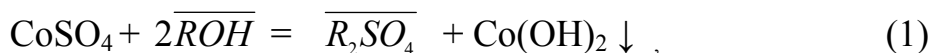
с особой фазой - ионитом, с которым исходные вещества последовательно вступают в контакт;

- протекание реакции достигается не за счет вывода из системы одного из продуктов в молекулярной форме, а вследствие связывания ионитом одного из ионов с одновременной заменой его другим ионом того же знака.

В отношении условий осуществления и результатов реакции можно отметить также следующие преимущества:

- возможность проведения обменной реакции в принципе не связана со свойствами исходных и образующихся веществ и не ограничена ими;
- реакция всегда может быть проведена количественно, тогда как обычная обменная конверсия позволяет практически полностью разделить продукты реакции лишь в исключительных случаях, обусловленных различием на несколько порядков растворимости, давления паров или константы ионизации образующихся веществ;
- одна и та же реакция может быть проведена с помощью катионита или анионита.

Синтез с использованием анионита рассматривается на примере гидроксида кобальта (II). Осаждение кобальта из водных растворов его солей, например, сульфата, с помощью анионита в OH-форме описывает уравнение (1):



где $\overline{\text{ROH}}$, $\overline{\text{R}_2\text{SO}_4}$ - анионит в OH⁻, SO₄²⁻ – формах.

Реакцию синтеза Co(OH)₂ можно охарактеризовать константой равновесия анионообменного осаждения (K_{ан.ос.}):

$$K_{\text{ан.ос.}} = \frac{\overline{a_{\text{SO}_4^{2-}}}}{a_{\text{Co}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \overline{a_{\text{OH}^-}^2}}, \quad (2)$$

где $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ и $\overline{a_{\text{OH}^-}}$ - активности SO₄²⁻ и OH⁻ - ионов в фазе ионита,

$a_{\text{SO}_4^{2-}}$ и $a_{\text{Co}^{2+}}$ - активности ионов SO₄²⁻ и Co²⁺ в растворе.

Уравнение (1) не отражает сложного механизма рассматриваемого процесса, включающего:

- 1) межфазный анионный обмен;
- 2) осаждение гидроксида кобальта (II) в водном растворе;
- 3) диффузионные процессы в слое образующегося осадка;

4) другие побочные реакции, например, взаимодействие CO_2 воздуха с ингредиентами системы.

При оценке $K_{\text{ан.ос.}}$ мы учитывали только первые два процесса, которые суммарно и дают уравнение (1). Преобразовав уравнение (2), получим:

$$K_{\text{ан.ос.}} = \frac{\overline{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{Co}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2} = \frac{K_{\text{обм.}}}{PP_{\text{Co(OH)}_2}}, \quad (3)$$

где

$$K_{\text{обм.}} = \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot \overline{a_{\text{SO}_4^{2-}}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}. \quad (4)$$

Полученная величина $K_{\text{ан.ос.}}$ значительна $(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$, то есть для сравнительно полного осаждения гидроксида кобальта (II) достаточно одностадийного взаимодействия раствора соли Co (II) и анионита в OH-форме.

Установлено, что для синтеза гидроксида кобальта (II) необходимо использовать сильноосновные аниониты, имеющие высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению в фазу анионита катионов, так как при их применении значительная доля кобальта осаждается в виде отдельной фазы осадка гидроксида кобальта. При использовании АВ-17-8 ($pK = 1-2$) выход Co(OH)_2 достигается 60 %. Для данного анионита АВ-17-8 найдены оптимальные условия синтеза Co(OH)_2 : концентрация сульфата кобальта 0,2-0,5 М, температура 20 ± 5 °С, 1,5-кратный молярный избыток анионита, время контакта фаз 1,5 ч.

Исследована кинетика анионообменного синтеза гидроксида кобальта (II) и показано, что процесс включает две последовательные гетерогенные реакции: межфазный обмен анионов из водного раствора и анионита и осаждение в растворе гидроксида кобальта. Определено, что лимитирующей стадией анионообменного синтеза является взаимодиффузия противоионов в слое осадка Co(OH)_2 , образующегося на поверхности зёрен сорбента.

Итак, анионообменный метод синтеза позволяет получать мелкодисперсный продукт с неупорядоченной структурой $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, в которой анионы и молекулы воды находятся в межслоевом пространстве. Синтезированные осадки не содержат кобальта (III) в пределах обнаружения (0,1 мас. %), а количество анионов 0,05-0,07 мас. %, что соответствует ГОСТ 18671-73. $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ может быть применена в качестве высокоэффективных катализаторов, добавки к электродным материа-

лам, а также для синтеза новых магнитных материалов и других соединений кобальта.

В ходе проведенных исследований предложены и обоснованы методология и методика ионообменного синтеза новых материалов, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения разнообразных продуктов: карбонатов, сульфидов, силикатов и других соединений цветных металлов [4-7].

В данных работах принимали участие член-корреспондент, советник РАН Пашков Г.Л., к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии СФУ Сайкова С.В.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта Минобнауки № 02.740.11.0269.

Список литературы

1. Райхенберг, Д. Ионный обмен / Д. Райхенберг // М. : Мир, 1968, - 104 с.
2. Вулих, А.И. Ионообменный синтез / А.И. Вулих // М. : Химия, 1973. – 263 с.
3. Вулих, А.И. Промышленность химических реактивов / А.И. Вулих, В.А. Козьминская // М. : ИРЕА, 1965. – 345 с.
4. Патент № 2 362 763. МПК C07C 55/07 (2006.01), C07C 51/41 «Способ получения дигидрата оксалата никеля (II)» Авторы: Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Заявка 2008114812/04. Заявлено 15.04.2008. Оpubл. 27.07.2009. Бюл. № 21.
5. Патент №2384564. МПК C07C 55/07 (2006.01), C07C 51/41 (2006.01). «Способ получения дигидрата оксалата кобальта (II)». Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Заявка 2007148230/04. Заявлено 24.12.2007. Оpubл. 20.03.2010. Бюл. № 8.
6. Патент №2400429. МПК CO1G 25/02 (2006.01), B01J 37/03 (2006.01), B01J 41/08 (2006.01). «Способ получения оксида циркония тетрагональной модификации для производства катализаторов». Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Заявка 2008151441/04. Заявлено 24.12.2008. Оpubл. 27.09.2010. Бюл. № 27.
7. Заявка 2010105405 «Способ получения основного карбоната кобальта (II)» Заявлено 2010.02.17. Положительное решение на выдачу патента от 17.01. 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ С БИС(2,4,4 – ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ (CYANEX 301) ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Лескив М.Н., Кузьмин В.И., Калякин С.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Для переработки технологических растворов кислотного выщелачивания руд и концентратов широко используется экстракция металлов органическими кислотами или их солями. Одной из трудно решаемых задач является извлечение металлов из растворов с высокой кислотностью, так как для этого требуется использование концентрированных экстрагентов, но при этом чрезвычайно затрудняется реэкстракция металла и становится невозможным получение концентрированных реэкстрактов. Примером такой проблемы является извлечение цветных металлов (никель, кобальт) раствором бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Cyanex 301). В этих системах могут быть получены хорошие показатели извлечения металлов из кислых технологических растворов, но для реэкстракции этих металлов и регенерации органической фазы требуется применение концентрированных минеральных кислот, что затрудняет последующую переработку реэкстрактов.

Анализ экстракционных систем показывает, что эту проблему можно решить путем изменения состава экстрагента при переходе от стадии экстракции к стадии реэкстракции металла, например, разбавляя экстракты органическим растворителем, или добавляя органические реагенты, связывающие органическую кислоту. Для перевода экстрагента в исходное состояние можно применить трехфазную экстракцию - процесс, в котором при контакте с водным раствором достигается разделение органического раствора на фазу разбавителя и концентрированного раствора экстрагента. С этой целью в настоящей работе катионообменный экстрагент переводят в натриевую форму, малорастворимую в углеводородных растворителях, обработкой органической фазы растворами гидроксида натрия. Далее концентрированный экстрагент используют для экстракции металла из кислых растворов (при обычных условиях). При реэкстракции органическую фазу разбавляют растворителем, выделяемым при трехфазной экстракции, что обеспечивает существенное снижение экстракционной способности экстрагента и, как следствие, проведение эффективной реэкстракции. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 1.

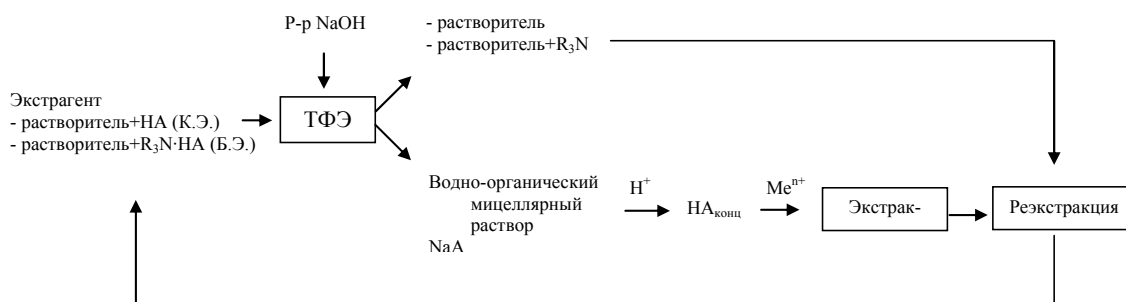


Рис. 1. Принципиальная схема процесса

Исследованы основные стадии трехфазной экстракции. Предварительно исходный технический реагент подвергают очистке. Технический продукт состоит из смеси Суанех 301 (около 80%), Суанех 302 (около 8%) и нейтральных примесей. Нами была предложена методика очистки данной кислоты, основанная на переводе кислоты в натриевую форму, отмывке нейтральных примесей толуолом, дальнейшем переводе натриевой соли экстрагента в никелевую соль (80% от стехиометрии), удалении Суанех 302 обработкой органической фазы кислотным и водно-спиртовым растворами с последующим переводом никелевой соли в натриевую форму путем осаждения гидроокиси никеля щелочью в спиртовой среде. Чистоту полученной кислоты определяли с использованием методов ^{31}P ЯМР спектроскопии и титриметрическим методом. По данным ЯМР спектроскопии содержание основной кислоты составляет 98 – 98,5%; кривая титрования имеет один перегиб, отвечающий кислоте Суанех 301.

Исследованы условия фазообразования в системе «Суанех 301 – толуол (октан) – NaOH – вода». Важнейшими факторами, влияющими на процесс, являются исходные концентрации органической кислоты и щелочи, а также стехиометрическое соотношение этих компонентов.

При взаимодействии раствора Суанех 301 с растворами гидроксида натрия при различных соотношениях количеств веществ (изменение $n_{(\text{NaOH})}/n_{(\text{HA})}$ от 0,2 до 1,0) образуется натриевая соль экстрагента по реакции 1:

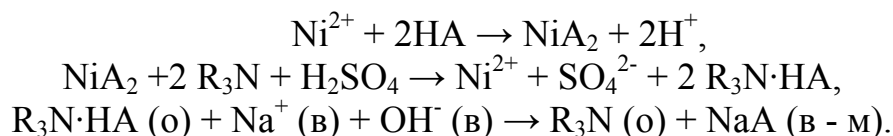


Процесс сопровождается образованием водно-органического мицеллярного раствора, содержащего основное количество катионообменного экстрагента в виде его натриевой соли. Извлечение натриевой формы экстрагента в эту фазу превышает 99,9%. Установлено, что кислая и натриевая формы экстрагента ведут себя независимо: первая низ их остается в фазе органического разбавителя, а вторая – переходит в водно-органический мицеллярный раствор. При полном переводе экстрагента в натриевую форму содержание экстрагента в фазе разбавителя составляет около 10^{-3} – 10^{-4} М. После подкисления водно-мицеллярного раствора выделяется концентрированный раствор экстрагента с содержанием Суанех 301 до 80% (около 2М).

В избытке воды (О:В<1,5:1) формируется одна тяжелая фаза - водно-мицеллярный органический раствор. В области отношений О:В от 1:1 до 8:1 в системе происходят качественные изменения – вместо этой фазы образуется гелеобразный осадок. Введение в раствор солей электролитов, в том числе и избытка гидроокиси натрия, приводит к частичному обезвоживанию мицеллярного раствора и формированию фазы водного раствора электролита, не содержащего экстрагент.

Изменение растворителя системы (замены толуола на октан) незначительно влияет на ход процесса. При переходе к тройным системам “Cyanex 301 –орг. разбавитель –триоктиламин” при обработке органической фазы водными растворами гидроксида натрия наблюдается разделение экстрагента на фазы натриевой соли Cyanex 301 и органического раствора третичного амина.

Изученный процесс использован для разработки способа извлечения никеля из слабокислотных растворов. На первой стадии никель экстрагируют 0,6 М раствором Cyanex 301 в керосине. Затем смешивают экстракт с раствором триоктиламина в керосине и реэкстрагируют раствором серной кислоты. На этой стадии достигается количественная реэкстракция никеля с получением реэкстракта, содержащего от 1 до 1,5 М NiSO₄. Далее экстрагент разделяют на компоненты с использованием трехфазной экстракции. В целом процесс описывается реакциями:



THE STUDY OF THE THREE-PHASE EXTRACTION PROCESS IN THE SYSTEM WITH BIS(2,4,4-THREEMETHYLPENTHYL)DITHIOPHOSPHINIC ACID (CYANEX 301) FOR DEVELOPING NEW EXTRACTION AND CONCENTRATION PROCESSES OF NON-FERROUS METALS

Leskiv M.N., Kuzmin V.I., Kalaykin S.N.

Institute of chemistry and chemical technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The main stages of the three-phase extraction have been investigated. The conditions of obtaining third phase in the system “Cyanex 301 – NaOH – solvent - water” have been described.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РЕНИЙ, ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНУ

Верпекин В.В., Чудин О.С., Антонова А.Б.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия*

Гетерометаллические комплексы переходных металлов, содержащие мостиковые винилиденовые лиганды $\mu\text{-C}=\text{CRR}'$ (R и $\text{R}' = \text{H}$, алкил, арил и др.), перспективны для получения катализаторов, гетерометаллических кластеров и новых полиметаллических материалов [1].

Путем присоединения фрагмента, содержащего атом второго металла $\text{M} = \text{Pd}$ или Pt , к связи $\text{Re}=\text{C}^1$ комплекса (1) [2] и последующей замены лигандов PPh_3 у атома M в биядерных комплексах (2, 3) на дифосфины $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1$ (dppm), 2 (dppe), 3 (dppp)) нами синтезирована серия ранее неизвестных биядерных μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{P-P} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$) (4-8) (Схема 1).

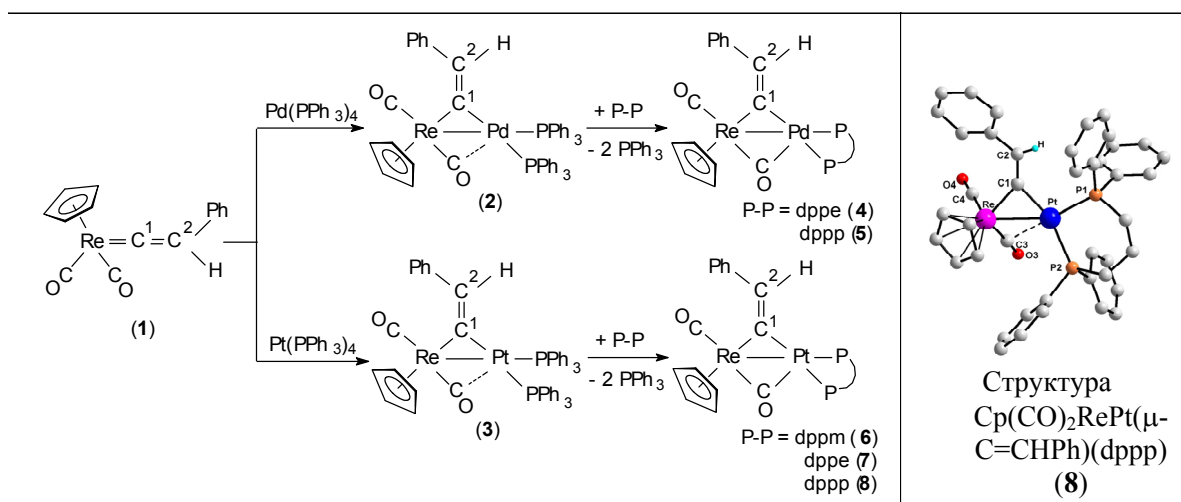


Схема 1

Методами спектроскопии ИК и ЯМР и РСА изучено влияние природы атомов M и их лигандного окружения на спектроскопические и структурные характеристики комплексов.

С целью изучения возможности направленного синтеза гетерометаллических кластеров путем последовательной сборки из мооядерного и биядерного строительных блоков исследовано присоединение железосодержащего фрагмента к биядерным комплексам со связями Re-Pt и Re-Pd .

При действии $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ на $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**3**) получен μ_3 -винилиденовый кластер $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$, содержащий триметаллический остов в виде цепи Re-Fe-Pt [3].

При взаимодействии комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ синтезированы новые кластеры содержащие атомы Re , Pt , Pd и Fe .

Гетероядерные продукты $(\text{dppe})\text{PdRe}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})\text{PdRe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4\text{Cp}_2$ (**9**) и $\text{CpReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_8$ (**10**), полученные на основе $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$ (**4**), показаны в Схеме 2. Необычный четырёхъядерный комплекс (**9**) содержит остов в виде цепи из чередующихся атомов металлов Re-Pd-Re-Pd и два мостиковых винилиденовых лиганда над связями Re-Pd . В кластере (**10**) с треугольным остовом ReFe_2 винилиденовый лиганд $\mu_3\text{-C}=\text{CHPh}$ σ -связан с атомами Re и Fe^1 и π -связан с атомом Fe^2 .

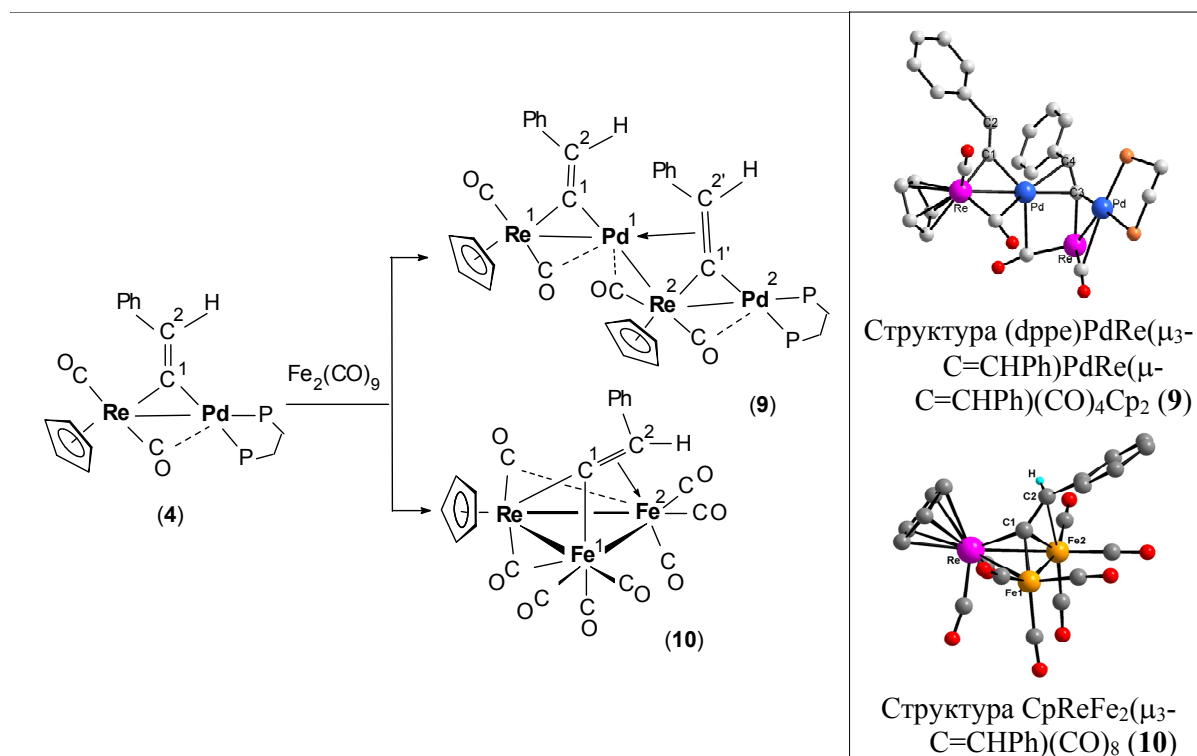


Схема 2

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 7.18) и РФФИ (грант № 10-03-90751-моб_ст.).

Список литературы

1. А.В. Antonova. Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1521-1560.

2. А.Б. Антонова, О.С. Чудин, Н.И. Павленко, В.А. Соколенко, А.И. Рубайло, А.Д. Васильев, В.В. Верпекин, О.В. Семейкин. Изв. АН. Сер. хим. (2009) 933-940.
3. A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W.A. Sokolenko, A.I. Rubaylo, O.V. Semeikin. J. Organomet. Chem. 694 (2009) 127-130.

HETEROMETALLIC COMPLEXES CONTAINING RHENIUM, PALLADIUM AND PLATINUM

V.V. Verpekin, O.S. Chudin, A.B. Antonova

*Institute of Chemistry & Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia*

A series of new binuclear μ -vinylidene complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{L}_2)$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$) was synthesized. The possibility of direct synthesis of heterometallic cluster starting from the mononuclear and binuclear vinylidene complexes was investigated by interactions between the RePd or RePt complexes and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. New heterometallic clusters with the Re-Pd-Re-Pd and ReFe_2 frameworks were obtained. Complexes are characterized by the IR and ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. The structures of some complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МНОГОСВЯЗНЫХ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Мальцева Т.В., Шестернева О.В.

*Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика
М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия*

Рассматривается задача получения прогноза выхода взаимосвязанных статических систем. Информационная обстановка при этом характеризуется тем, что часть уравнений, описывающих связи внутри системы, может быть

задана точно, а некоторые уравнения из-за недостатка информации могут быть представлены лишь качественно соотношениями неизвестной структуры и выборкой наблюдения вектора состояний. Таким образом, сама постановка задачи осуществляется в форме, когда ее нельзя отнести ни к детерминированной, ни к байесовской, ни к параметрической или непараметрической.

При моделировании сложных химически реагирующих систем часто возникает ситуация, когда часть связей подчиняется известным законам (физическим, химическим), а часть имеет только качественное описание. Поэтому рассматривалась ситуация частичной полной определенности и одновременно частичной непараметрической неопределенности. Объекты исследования представляют собой процессы, имеющие непрерывный характер и сложную, технологическую жесткую структуру взаимных связей. Существующая структурная схема технологических связей между переменными самого объекта и его функциональных частей приводит к понятию многосвязности переменных, когда часть входных переменных одних объектов является входными для других в технологической цепочке. Это обстоятельство приводит к тому, что исследуемый класс объектов описывается неявно, в виде некоторой системы уравнений, определяющих соответствующие неявные функции.

Модели процессов, которые строятся в условиях, когда априорная информация об исследуемом объекте имеет некий смешанный характер и может одновременно принадлежать нескольким уровням, будем называть комбинированными математическими моделями. Ключевые особенности таких моделей заключаются в том, что для их построения нужен относительно малый объем априорной информации, так как не требуется знание структуры там, где необходимая для параметризации информация не может быть получена. При этом если параметризованная структура некоторых связей известна, то эта информация учитывается при построении модели. Для построения комбинированной модели не требуются дополнительные или специальные экспериментальные работы, а также нет необходимости в изменении контрольно-измерительного комплекса, поскольку данные модели по своему построению ориентируются на реальную информацию об объекте.

Сформулируем задачу моделирования. Пусть $X = (x_1, \dots, x_k) \in \Omega(X) \subset R^k$ – вектор входных переменных объекта, $Y = (y_1, \dots, y_l) \in \Omega(Y) \subset R^l$ – вектор выходных переменных. Пусть для многомерного статического объекта, подверженного действию неконтролируемых возмущений, со случайными ошибками, имеющими нулевое математическое ожидание и ограниченную дисперсию, могут быть проведены статистически независимые наблюдения вектора состояний объекта $\{X, Y\}$

в дискретные моменты времени $\{X[t], Y[t]\}$, $t = \overline{1, N}$. В работе рассматри-

вался случай замкнутой комбинированной многосвязной системы, когда внутренние связи между X и Y в принятых обозначениях представлены следующей системой соотношений

$$\begin{cases} F_j(X^{(j)}, Y^{(j)}) = 0, j = \overline{1, m}, m \leq l, \\ y_j - \varphi_j(X^{(j)}, Y^{(j)}) = 0, j = \overline{m+1, l}. \end{cases} \quad (1)$$

Тогда, имея выборку наблюдений $\{X[t], Y[t]\}$, $t = \overline{1, N}$, требуется найти такое значение величины $Y \in \Omega(Y)$ на объекте типа (1), которое соответствует заданному входному воздействию $X = \tilde{X} \in \Omega(X)$ – идентификация, прогноз.

Процесс моделирования многосвязных объектов состоит из двух этапов. Первый завершается построением некоторых алгебраических систем уравнений:

$$F_N(X, Y) = \begin{cases} F_{Nj}(X^{(j)}, Y^{(j)}) = 0, j = \overline{1, m}, m \leq l, \\ y_j - \varphi_{Nj}(X^{(j)}, Y^{(j)}) = 0, j = \overline{m+1, l}, \end{cases} \quad (2)$$

где

$$\varphi_{Nj}(X^j, Y^j) = \frac{\sum_{t=1}^N y_j[t] \Phi\left(\frac{X^j - X^j[t]}{C_{X^j}}\right) \Phi\left(\frac{Y^j - Y^j[t]}{C_{Y^j}}\right)}{\sum_{t=1}^N \Phi\left(\frac{X^j - X^j[t]}{C_{X^j}}\right)} \quad (3)$$

– непараметрические оценки Надарая-Ватсона качественных зависимостей по наблюдениям вектора состояний объекта. На втором этапе идентификации осуществляется решение системы (2) при заданном входном воздействии $X = \tilde{X}$. В качестве оценки решения принимается статистика

$$y_{jN} = \sum_{t=1}^N y_j[t] \prod_{j=1}^l \Phi\left(\frac{0 - \varepsilon_j[t]}{C_{\varepsilon_j}}\right) / \sum_{t=1}^N \prod_{j=1}^l \Phi\left(\frac{0 - \varepsilon_j[t]}{C_{\varepsilon_j}}\right), \quad j = \overline{1, l}, \quad (4)$$

где $\varepsilon_j[t]$, $j = \overline{1, l}$, $t = \overline{1, N}$ – некоторая рабочая выборка невязок системы (2) специальным образом сгенерированная на основе исходной выборки «вход – выход», а именно

$$\varepsilon_j[t] = F_{jN}(\tilde{X}, Y[t]), \quad (5)$$

где $F_{jN}(\dots)$ – компоненты соответствующих вектор-функций. Это означает, что сгенерированная выборка невязок (5) должна захватывать точку ноль при $X = \tilde{X}$. Таким образом, приведенную оценку можно уточнить, включив в нее наблюдения вектора состояний объекта

$$y_{jN} = \frac{\sum_{t=1}^N y_j[t] \prod_{j=1}^k \Phi\left(\frac{\tilde{x}_j - x_j[t]}{C_{x_j}}\right) \prod_{j=1}^l \Phi\left(\frac{0 - \varepsilon_j[t]}{C_{\varepsilon_j}}\right)}{\sum_{t=1}^N \prod_{j=1}^k \Phi\left(\frac{\tilde{x}_j - x_j[t]}{C_{x_j}}\right) \prod_{j=1}^l \Phi\left(\frac{0 - \varepsilon_j[t]}{C_{\varepsilon_j}}\right)}, \quad j = \overline{1, l}. \quad (6)$$

Была проверена работоспособность представленных алгоритмов прогноза, проведено их сравнение, а также исследована зависимость точности прогноза от таких факторов, как объем выборки, величина помехи в каналах измерения, уровень неопределенности системы. Особый интерес, на наш взгляд, представляют результаты сравнения базового (4) и модифицированного (5) алгоритмов в случае замкнутой системы (1), показавшие нецелесообразность усложнения алгоритма прогноза. По критерию Манна-Уитни выборки, представляющие собой ошибки моделирования, признаны однородными при уровне значимости 0,25. Тем не менее, отметим, что в случае незамкнутой системы (1) модифицированный алгоритм значительно превосходит базовый по точности. Далее планируется исследовать алгоритмы прогноза при наличии ошибок в параметризованной и непараметризованной частях модели (2).

MODELING OF COMPLEX MULTILINKED SYSTEMS

Maltseva T. V., Shesterneva O. V.

*Siberian State Aerospace University named after academician M.F. Reshetnev,
Krasnoyarsk, Russia*

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

The task of multilinked static systems output prediction is considered in the paper. The special condition of this task is a combination of different levels of a prior information when some internal links of a system can be totally described with mathematical equations, some other internal links can be known just as a structure of describing equations and the others can be described only as a “black box” model and added with a sample of input-output signals measurements. Then the task is represented in a form when it can not be considered as a determined one, as a Bayesian one, as a parametric or nonparametric one.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СОРСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА

Бурученко А.Е. Середкин А.А.

Сибирский федеральный университет г. Красноярск, Россия

Из всех существующих теплоизоляционных материалов наиболее перспективным является пеностекло. По своим теплоизоляционным свойствам оно превосходит такие существующие материалы как пенобетоны, пенополистиролы, минераловатные изделия и т.п. [1, 2].

Обычно сырьем для производства пеностекла являются отходы стекольного производства, а так же гранулированное низкосортное стекло, специально навариваемое в ваннах печах из природного сырья. Однако представляет практический интерес получение пеностекла на основе отходов производства.

Исходное стекло для получения пеностекла должно обладать достаточным постоянством химического состава и минимальной склонностью к кристаллизации в области температур вспенивания.

В настоящей статье приведены результаты исследований по использованию отходов обогащения молибденовых руд Сорского комбината (Красноярский край) в качестве основной составляющей в массах для варки стекла и получения пеностекла на его основе.. В качестве дополнительных компонентов использовали формовочные земли и соду. Формовочные земли добавляли в количестве 10%. Соду вводили до 25% для снижения температуры плавления и увеличения содержания в стекле Na_2O .

Химические составы отходов Сорского молибденового комбината и формовочных земель представлены в табл.1.

Таблица 1

Сырье	Массовое содержание окислов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	П.п.п.
отходы Сорского комбината	67,5	13,3	3,67	4,68	1,76	5,91	2,94	0,19
Формовочные земли	95,5	3,02	1,2	-	0,12	-	-	-

Исследования минералогического состава отходов Сорского молибденового комбината с помощью рентгенофазового анализа показали, что основу составляют полевые шпаты в виде альбита и ортоклаза. Присутст-

вует β -кварц и в незначительном количестве магнетит, гематит и молибденит. (рис.1).

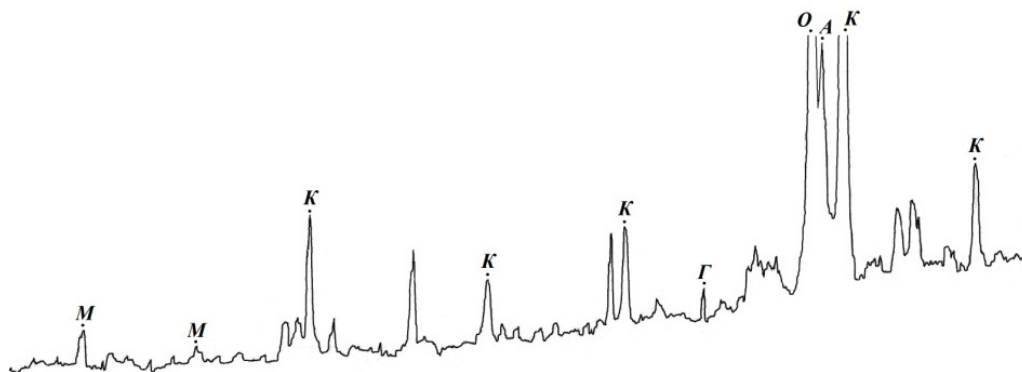


Рис. 1. Рентгенограмма отходов Сорского комбината:
 Минералы: К – кварц, А – альбит, О – ортоклаз, Г - гематит

На кривой дифференциально-термического анализа отмечается один экзотермический эффект с максимумом при 500°C, обусловленный окислением гематита (рис. 2). Установлено, что процесс плавления полевошпатовых минералов начинается при 950°C. Вначале плавится альбит, затем ортоклаз. Процесс плавления альбита идет равномерно при нагревании до 1200°C. На дифрактограммах, снятых с образцов после обжига свыше 1200°C его линии интенсивности не фиксируются.

Ортоклаз начинает плавиться при 980°C и завершается при 1250°C, достигая наибольшей интенсивности в интервале 1050 – 1100°C. В жидкой фазе происходит растворение кварца и формирование анортита.

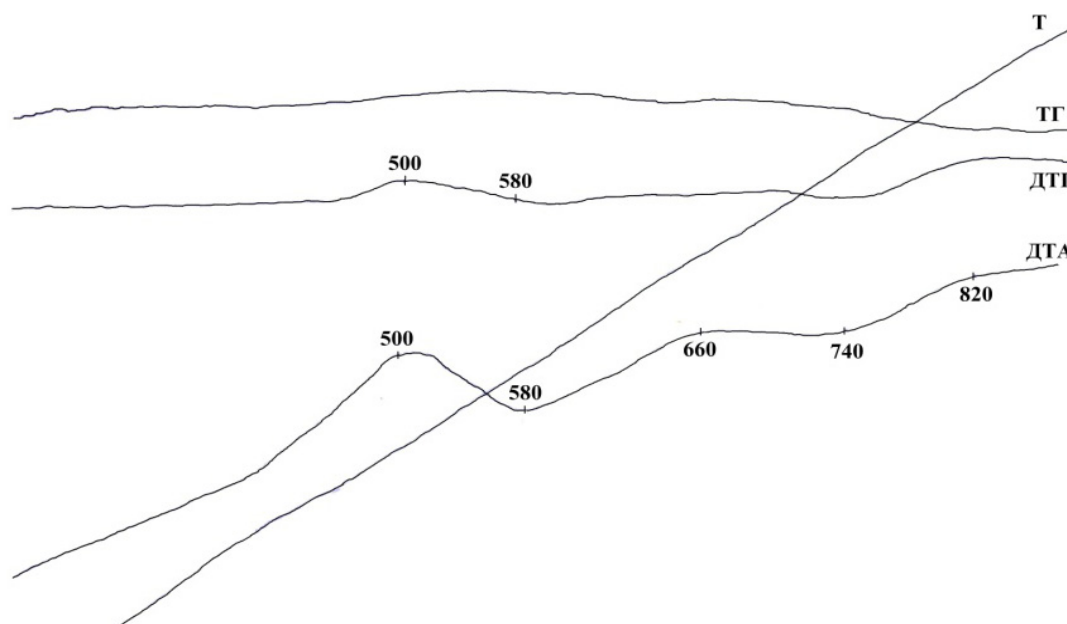


Рис. 2. Дериватограмма отходов Сорского комбината

Варку стекла производили при температуре 1380°C с выдержкой 60 мин. После варки расплавленное стекло выливали в воду. Полученные стекла достаточно хорошо провариваются и легко выливаются из тиглей. Полученный стеклогранулят измельчали до удельной поверхности 5000 – 7000 см²/г. На снятых рентгенограммах стеклогранулята минералы кристаллизации не фиксируются.

В полученный стекольный порошок в качестве газообразователя вводили природный графит марки ГЛС-3 в различном количестве.

Смесь измельченного стекла и газообразователя помещали в стакан из нержавеющей стали, нагревали до температуры вспенивания и выдерживали при этой температуре до окончания процесса вспенивания. Затем вспененное стекло быстро охлаждали до 700°C для стабилизации структуры, после чего постепенно охлаждали вместе с печью.

В результате проведенных исследований в зависимости от состава стекла, режима вспенивания и количества газообразователя получено пеностекло с различной плотностью (250-500 кг/м³) и различной микроструктурой (мелкопористой и крупнопористой) рис. 3 а, б.

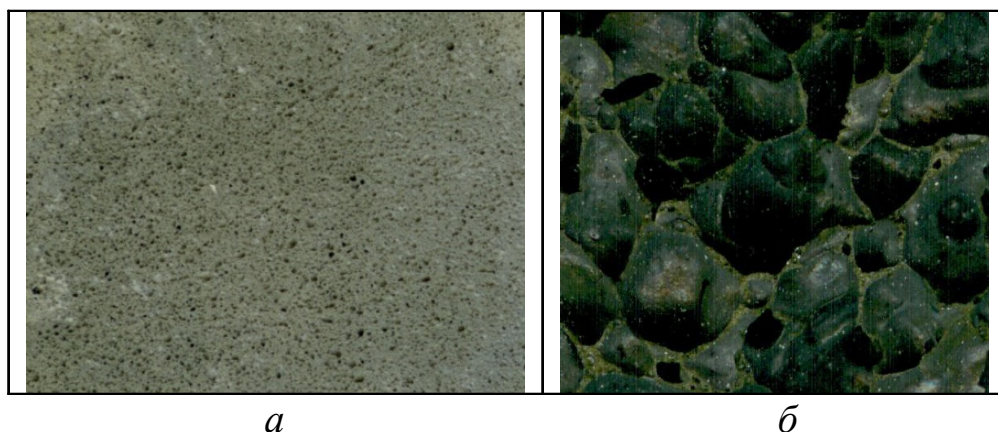


Рис. 3. Фотографии полученного пеностекла

Таким образом установлена возможность получения пеностекла из стеклогранулята, на основе отходов Сорского молибденового комбината, обладающего хорошей пористостью и низкой плотностью.

Список литературы

1. Нанович В.Е., Субботин К.Ю. Пеностекло и проблемы энергосбережения // Стекло и керамика. 2008. №4. С. 3–6 .
2. Орлов Д.Л. Пеностекло – теплоизоляционный материал XXI в. // Стекло мира. 2005. №2. С. 69.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ PdCl_4^{2-} С L-ЦИСТИНОМ И DL-ГОМОЦИСТИНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Петров А.И., Головнёв Н.Н., Лешок А.А.

Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск, Россия

Палладий, платина и их комплексные соединения играют большую роль в химической промышленности, медицине, материаловедении, катализе и аналитической химии. Однако взаимодействие дисульфидных лигандов с металлами платиновой группы практически не изучено. Для оценки комплексообразования лигандов, содержащих С-S-S-С-группировку, с Pt(II) удобными моделями соответственно являются L-цистин и более лабильные комплексы Pd(II). Кроме того, изучение взаимодействия Pd(II) с аминокислотами представляет самостоятельный интерес, так как образующиеся комплексы проявляют биологическую активность.

Ранее [1] определены константа устойчивости, ΔH и ΔS образования моноцистинового комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_4\text{CysS})\text{Cl}_3]^+$, где CysS^{2-} – полностью депротонированная молекула цистина. Такой состав и способ координации лиганда был приписан комплексу, исходя из анализа зависимости условных констант устойчивости от $[\text{H}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$, а также $\Delta H \ll 0$. В данной работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика взаимодействия L-цистина и DL-гомоцистина с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в солянокислых растворах.

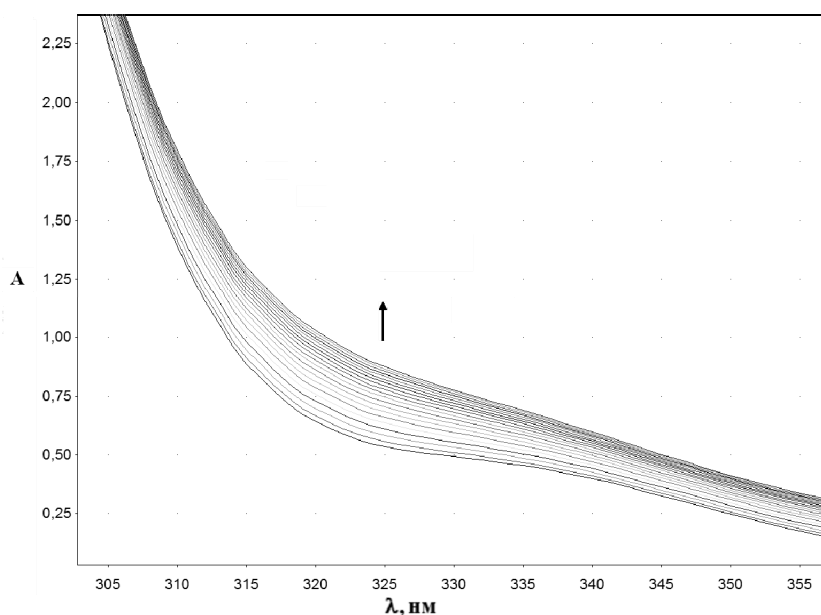


Рис. 1 Изменение ЭСП при взаимодействии $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с L-цистином в солянокислых растворах ($C_{\text{Pd}}=9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{CysS}}=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 1 M HCl , 298 K , $t = 240 \text{ c}$)

Кинетику комплексообразования изучали спектрофотометрическим методом (UV-Vis спектрофотометр Thermo Vision 300) в условиях образования монокомплекса ($C_{Pd} > C_L$) и псевдо-первого порядка. Для цистинового монокомплекса использованы $\varepsilon_1 = 5000 \pm 300$, а для гомоцистинового монокомплекса $\varepsilon_1 = 3600 \pm 300$ вычисленные для 0,5 М НСl при 385 нм.

Для наглядности на рисунке 1 показано как изменяются во времени ЭСП растворов, содержащих цистин и $PdCl_4^{2-}$. В кинетическом исследовании измеряли поглощение растворов на 385 нм каждые 5 секунд в течение 10 минут после инициации реакции.

Скорость реакции находили по начальному линейному участку кинетической кривой как предельный наклон. Максимальная ошибка определения скорости реакции не превышала 10 %. Порядки реакции по палладию и лиганду приведены в таблице 1.

Для обеих систем обнаружено влияние состава раствора на скорость реакции. В случае цистина в кинетическое уравнение нужно включить член $[Cl^-]^{-0.86}$, а в случае гомоцистина – произведение $[Cl^-]^{-0.82}[H^+]^{-0.6}$. В таблице 2 приведены активационные параметры для обеих систем.

Таблица 1. Данные по порядкам реакции

Цистин			Гомоцистин		
N(CysS)	M(Pd)	lg(k_{PdCysS})	N(HoCysS)	M(Pd)	lg($k_{PdHoCysS}$)
1,00±0,04	0,99±0,05	0.3±0.1	1,00±0,04	0,96±0,05	0,78±0,1

Таблица 2. Активационные параметры

Цистин			Гомоцистин		
$\Delta H^\ddagger$ (кДж/моль)	$\Delta S^\ddagger$ (Дж/моль К)	Ea (кДж/моль)	$\Delta H^\ddagger$ (кДж/моль)	$\Delta S^\ddagger$ (Дж/моль К)	Ea (кДж/моль)
63±3	-77±3	66±3	41,4±3	-63,2±3	43,9±3

Полученные данные указывают на ассоциативный механизм реакции. Зависимость скорости реакции от $[Cl^-]$ можно объяснить сосуществованием в растворе двух форм $PdCl_4^{2-}$ и $PdCl_3H_2O^-$. Последняя более реакционноспособна, а ее молярная доля увеличивается при снижении концентрации хлорид-ионов. Молекула воды в $PdCl_3H_2O^-$ замещается ионом H_4CysS^{2+} , что приводит к тому же продукту, как и в случае $PdCl_4^{2-}$, а именно $Pd(H_4CysSS)Cl_3^+$.

Влияние кислотности раствора на скорость реакции в случае моногидроцистинового комплекса можно объяснить более сложным механизмом, включающим образование хелатного комплекса.

Список литературы

1. Головнёв Н.Н., Лешок А.А., Новикова Г.В. Взаимодействие PdCl_4^{2-} с L-цистином в солянокислых растворах//Журнал неорганической химии. 2010. Т 55. №2. с. 329-331.

STUDY ON COMPLEX FORMATION OF $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ WITH L-CYSTINE AND DL-HOMOCYSTINE IN MURIATIC SOLUTIONS

Petrov A.I., Golovnev N.N., Leshok A.A.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

We report of kinetic study on PdCl_4^{2-} interaction with cystine (H_2CysS) and homocystine ($\text{H}_2\text{HomoCysS}$) in muriatic ($C_{\text{HCl}} = 0.2 - 1.0 \text{ M}$) solutions performed by spectrophotometry. The reaction has first orders with respect to both metal and ligand. Second-order rate constants have been determined, with the homocystine one being 4 times higher in comparison to the one of cystine. It has been found that reaction rate is effected by chloride concentration in the case of cystine and by both acidity and chloride concentration in the case of homocystine complex. The activation parameters have been determined prove the associative mechanism of complex formation process.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, МАРГАНЦА И РЕНИЯ

Смольников Н.Н., Чудин О.С., Антонова А.Б.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Металлоорганические соединения переходных металлов, содержащие винилиденовые лиганды $\text{C}=\text{CRR}'$ (R и $\text{R}' = \text{H}$, алкил, арил и др.), используются в качестве исходных веществ для синтеза гетероядерных кластеров, на основе которых могут быть получены полиметаллические нано-

материалы. Перспективно применение винилиденовых комплексов в органическом синтезе и в катализе [1, 2].

Возможность синтеза устойчивых гетероядерных винилиденовых комплексов, содержащих медь, была впервые показана [3] на примере реакции присоединения $[\text{CuCl}]$ к моноядерному комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (1), в результате которой получен четырехъядерный комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (2) (Схема 1).

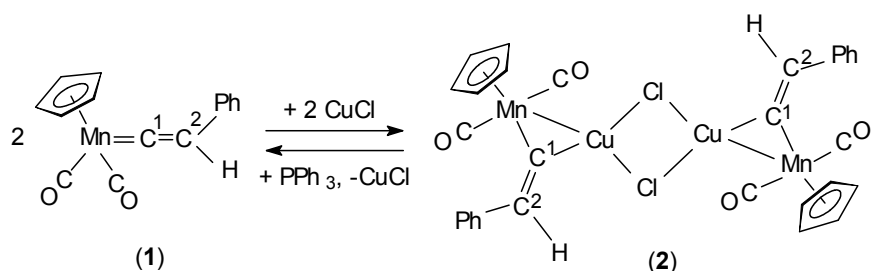


Схема 1

По данным РСА, молекула (2) представляет собой димер, в котором два биядерных фрагмента связаны друг с другом асимметричными хлоридными мостиками. Центральная часть каждого из биядерных фрагментов – треугольная диметаллациклопропановая система $\text{MnCu}\mu\text{-C}^1$ (Рис. 1).

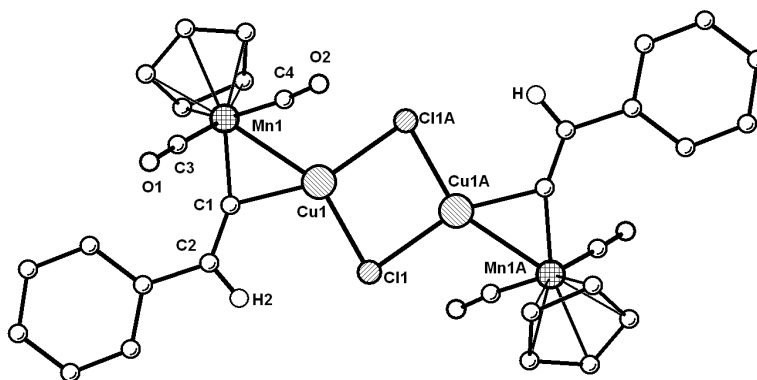


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (2)

Каждый из атомов Mn в молекуле (2) координирован η^5 -циклопентадиенильным лигандом и двумя карбонильными группами. В ИК спектре им соответствуют две полосы $\nu(\text{CO})$ (в CH_2Cl_2) при 2005 и 1953 cm^{-1} .

О слабом связывании атома Cu с системой $\text{Mn}=\text{C}^1=\text{C}^2$ свидетельствует легкое расщепление связей Mn-Cu и Cu- $\mu\text{-C}^1$ при действии PPh_3 на комплекс (2), в результате которого образуется исходный комплекс (1) (Схема 1).

На основе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) нами синтезирован ранее неизвестный μ -винилиденовый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**4**) (Схема 2). Сопоставление ИК и ЯМР спектроскопических характеристик MnCu и ReCu комплексов позволило заключить, что строение ReCu комплекса (**4**) аналогично строению MnCu комплекса (**2**).

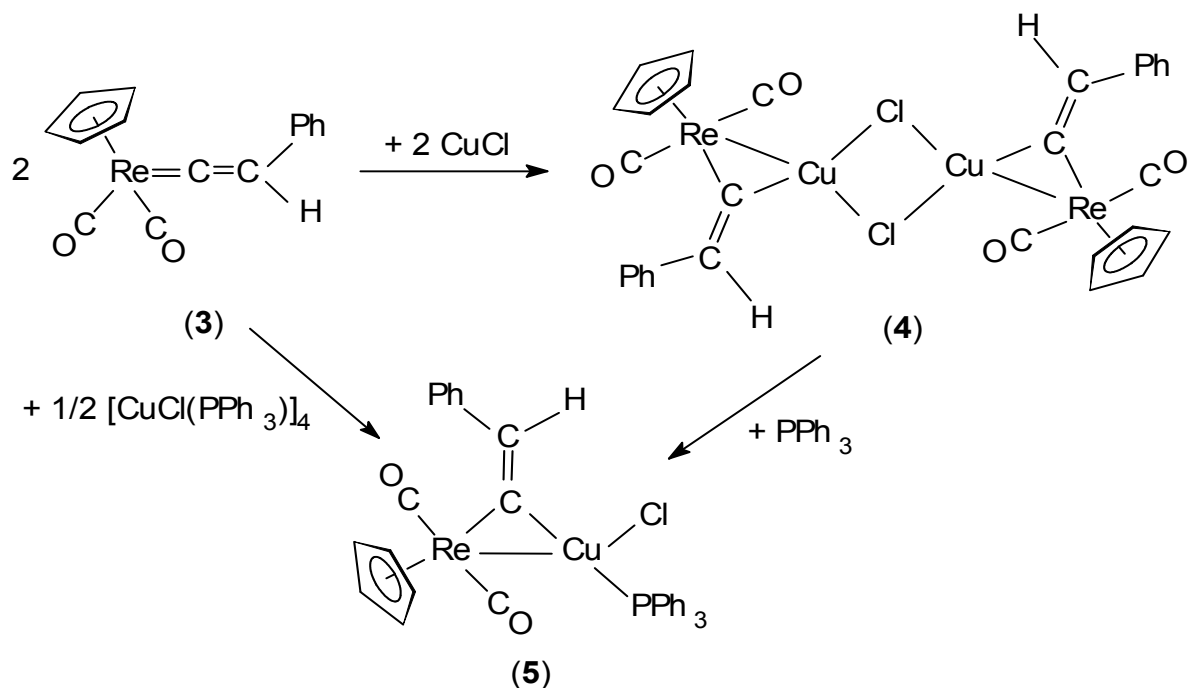


Схема 2

Изучена реакция ReCu комплекса (**4**) с трифенилфосфином. В отличие от марганцевого аналога (**2**), при действии эквимольного количества PPh_3 на комплекс (**4**), цикл $\text{Re-Cu-}\mu\text{-C}$ сохраняется и образуется новое биядерное соединение $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ (**5**), строение которого предложено по данным ИК и ЯМР спектров. Добавление второго эквивалента PPh_3 полностью переводит присутствующий в реакционной смеси комплекс (**4**) в PPh_3 -содержащий комплекс (**5**). Найден альтернативный способ синтеза комплекса (**5**) путем присоединения фрагмента $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ к моноядерному комплексу (**3**) (Схема 2).

Таким образом, полученные результаты показали, что метилендиметаллациклопропановая система $\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ более устойчива, чем аналогичная система $\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$, благодаря сильному электронодонорному влиянию атома рения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 7.18).

Список литературы

1. A.B. Antonova. Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1521-1560.
2. M.I. Bruce, in: C. Bruneau, P.H. Dixneuf (Eds.), Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, pp. 1–60.
3. Д.А. Погребняков, З.А. Старикова, Н.И. Павленко, А.И. Рубайло, В.А. Соколенко, О.С. Чудин, А.Б. Антонова. Изв. АН. Сер. хим. (2002) 1235-1236.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HETERONUCLEAR ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF COPPER, MANGANESE AND RHENIUM

N.N. Smolnikov, O.S. Chudin, A.B. Antonova

*Institute of Chemistry & Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia*

The new heteronuclear μ -vinylidene complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ was synthesized by means of addition of CuCl to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re=C=CHPh}$. The IR and NMR spectroscopic characteristics of the ReCu complex were compared with the corresponding data for analogous MnCu compound. It was assumed that the structure of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ is similar to the one of the structurally characterized complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]_2$. Two alternative synthetic ways to the PPh_3 containing complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ were realized.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II) УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Драгунский А.В., Дударев В.И.

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

Повышение требований к качеству питьевой и технической воды, переход к использованию очищенных сточных вод в системах оборотного водоснабжения предприятий требует широкого применения различных фи-

зико-химических методов, обеспечивающих более полное удаление загрязнений, чем используемые традиционные методы. Среди методов глубокой очистки природных и сточных вод большое распространение получил сорбционный метод.

Изучение адсорбционной способности углеродных сорбентов по отношению к ионам железа(II) проводили по классической методике, основанной на получении и анализе изотерм адсорбции. В работе использовали углеродные адсорбенты на основе полимерных материалов марки ИПИ–Т, фракция -5 + 2 мм. При подготовке модельных растворов учитывали, что количество ионов железа(II) в производственных водах составляет от 5,0 до 120 мг/л. Максимальная адсорбция железа (II) происходит в слабощелочной области рН 6,5 – 7,5, что имеет полезное практическое значение для производственных процессов, использующих методы нейтрализации сточных вод. При оптимальных значениях рН методами переменных навесок и переменных концентраций были получены изотермы адсорбции ионов металла. Концентрацию ионов изменяли от 10 до 120 мг/л. Значения величины статической адсорбционной емкости адсорбентов по железу(II) составляет 26,7 мг/г. В области средних концентраций изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха $A=K \cdot C^{1/n}$. Результаты расчета: $K=15,5$ и $n=1,2$. Были вычислены значения констант Фрейндлиха при температурах 40 °С ($K=9,32$, $n=1,19$) и 60 °С ($K=5,32$, $n=1,07$). Данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры K и n уменьшаются и это может быть следствием экзотермичности процесса. Следует отметить, что адсорбционное выделение ионов металла из раствора идет предпочтительно по ионообменному типу с обменом ионов металла из раствора на протоны в твердой фазе адсорбента, о чем свидетельствует понижение равновесного значения рН от 7,5 до 7,1.

Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор – углеродный адсорбент протекает достаточно интенсивно. Так, при исходной концентрации металла 10-15 мг/л за 30-45 мин достигается 80-90 %-ная степень насыщения адсорбента. Лимитирующей стадией кинетики процесса адсорбции в изученных условиях, вероятно, является диффузия внутри гранул адсорбента, то есть процесс адсорбции реализуется в условиях “гелевой” кинетики и скорость адсорбции тормозится внутридиффузионными процессами.

Проведены опытно-промышленные испытания углеродного сорбента для доизвлечения железа из стоков гальванического цеха локомотивного депо. В состав стоков входят кислотные растворы гальванических ванн, расход стоков составляет 1,4 м³/ч. Анализ результатов показывает, что катионы железа извлекаются из производственных стоков, но степень извлечения зависит от присутствия сопутствующих ионов и кислотности растворов.

ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФИДА СУРЬМЫ (III) В СИСТЕМЕ $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{NaCN}$ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ КЕКОВ БИООКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТОВ

Чубаров А.В., Казаченко А.С., Шестернева О.В.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В настоящее время перед металлургией стоит задача переработки упорных золотосодержащих руд, в которых присутствуют такие примеси, как Sb_2S_3 и Sb_2S_5 , приводящие к «химической депрессии». При цианировании подобного сырья образуются сульфидные соединения сурьмы, легко взаимодействующие с кислородом, необходимым для растворения золота. Кроме того, на поверхности частиц Au образуется пленка малорастворимых соединений, препятствующая контакту с выщелачивающими реагентами. Для успешного преодоления проблемы необходимо знание количественных закономерностей процессов, протекающих на границе «твердая фаза – раствор».

Данная работа посвящена исследованию поведения сульфида сурьмы (III) в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{NaCN}$ в условиях технологических процессов переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов.

Эксперимент проводился при температурах 20, 30 и 40 °C в термостатическом режиме при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые после разделения фаз анализировались на содержание сурьмы на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП. Работа выполнялась с применением симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента. Полученные математические модели, описывающие количественную зависимость растворимости сульфида сурьмы (III) от состава раствора, представляют собой полиномы неполной третьей степени. С использованием моделей были получены диаграммы растворимости Sb_2S_3 в рассмотренных системах.

Результаты контрольных опытов позволяют говорить, что полученные математические модели являются адекватными в диапазоне исследованных концентраций компонентов при доверительной вероятности 95 %. Среднеквадратичное отклонение не превышает 2,3 %.

Установлено, что максимальная растворимость сульфида сурьмы (III) в исследованных системах достигается в растворе гидроксида натрия (0,1 моль/дм³). Влияние CN^- очень слабо, что связано с отсутствием взаимодействия Sb_2S_3 непосредственно с цианид-ионом. Растворение в цианистых растворах происходит в результате реакции сульфида сурьмы с OH^- , образующимися при гидролизе CN^- .

Определено, что нагревание до 30 °С способствует усилению влияния CN^- на растворение сульфида сурьмы, которое тем больше, чем меньше концентрация NaCN , поскольку, как известно, при разбавлении и нагревании степень гидролиза увеличивается.. Повышение температуры до 40 °С приводит к практически равному влиянию OH^- и CN^- на растворимость Sb_2S_3 в области малых концентраций. Температурный фактор выравнивает количества OH^- , введенных в систему с исходным раствором щелочи и образовавшихся при гидролизе CN^- . При увеличении содержаний как NaCN , так и NaOH , различие становится более очевидным. Необходимо отметить увеличение скорости побочного процесса окисления образовавшегося теоантимонит-иона кислородом воздуха, что проявляется в снижении общей концентрации сурьмы в жидкой фазе.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Кочмарёв К.Ю.¹, Сайкова С.В.¹, Михлин Ю.Л.^{1,2}

¹*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск;*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск*

Особую роль в химии, материаловедении и электронике играют наночастицы (НЧ) металлов, в частности, наночастицы меди и ее оксида вследствие того, что они могут быть использованы как химические катализаторы, адсорбенты, красители и как элементы новейших оптических, электронных, магнитных устройств. Однако получение и изучение такого материала довольно не простая задача, тем более в водных растворах, так как, находясь в наноразмерном состоянии, медь обладает высокой химической активностью. Восстановление в водных средах - наиболее простой и перспективный способ получения НЧ, он прост в техническом оформлении и позволяет, по литературным данным [1], контролировать размер и состав образующихся частиц. Особый интерес представляет автокаталитический процесс восстановления ионов меди (II) аскорбиновой кислотой. Данный метод качественно отличается тем, что является экологически чистым и может использоваться в реальных биологических системах. Кроме того, аскорбиновая кислота способна не только снижать концентрацию кислорода в растворах, но и стабилизировать образующиеся наночастицы [2]. Однако данный процесс является недостаточно изученным, не определено влияние различных факторов на реакцию восстановления, что, в частности,

объясняет противоречивые литературные данные о протекании реакции восстановления и природе образующегося продукта [1-3].

Целью данной работы являлось исследование влияния на процесс восстановления различных факторов (рН, температура, наличие и природа ПАВ, концентрация Cu^{2+} и т.д.), а также определение оптимальных условий для синтеза устойчивых золей содержащих наноразмерные частицы металлической меди.

Полученные продукты были исследованы различными физико-химическими методами (EXAFS, XANES, РФА, электронная микроскопия, UV-vis-спектроскопия).

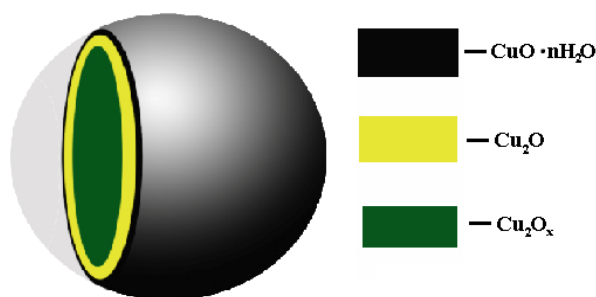


Рис. 1. Схематичное изображение состава частицы меди получаемой при восстановлении аскорбиновой кислотой ($x < 1$)

Было установлено, что при восстановлении меди в водном растворе с помощью аскорбиновой кислоты, в зависимости от условий, могут получаться различные продукты. Так, например, при сравнительно больших концентрациях меди ($>0,005 \text{ M}$) образуется агрегативно-неустойчивый коллоид, содержащий частицы металлической меди, а при более низких ($<0,003 \text{ M}$) получался устойчивый золь, состоящий из частиц с сильно окисленной поверхностью, содержащей оксиды и гидроксиды меди (I) и (II). Определено влияние различных ПАВ на процесс синтеза НЧ меди. Присутствие анионактивного ПАВ - додецилсульфата натрия в отличие от катионактивного (СТАВ) снижает долю окисленных частиц меди в растворе. Исследование влияние температуры показало, что при нагревании усиливается процесс окисления образующихся частиц, несмотря на присутствие в растворе защитного ПАВ. Изучение влияния рН показало, что продукт, полученный в слабокислой среде ($\text{pH} = 4,9$), представляет собой смесь наночастиц металлической меди и оксида меди (I). В нейтральной среде образовывался осадок металлической меди в результате агрегативной неустойчивости исходного коллоида. В щелочной среде ($\text{pH} = 9$) восстановления до меди (0) не происходило.

По данным EXAFS и XANES, частицы образующие медьсодержащий гидрозоль, представляют собой сильно окисленную оболочку и нестехиометрическое ядро $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}$ (рис.1).

Список литературы

1. Su X., Zhao J., Bala H., Zhu Y., Gao Y., Ma S., and Wang Z. // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111. – P. 14689-14693.
2. Bicer M., Sisman I. // J. Powder Technology. – 2010. – Vol. 198. – P. 279–284.
3. Gang H., Zhu Q., Wang Y., Zhang Y., Tao L. // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – P. 4508–4511.

COPPER (II) IONS REDUCTION BY ASCORBIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

K. Kochmarev^{a,*}, S. Saykova^{a,*}, Yu. Mikhlin^{a,b}

^a Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

^b Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Krasnoyarsk, Russia

The process of copper (II) ions ascorbic acid reduction in aqueous solution was studied. The effect of reaction conditions (temperature, pH, type of SAS, concentration of Cu^{2+} and etc.) on the process was determined. The optimal conditions of synthesis of stable copper hydrosols were founded. The products were characterized by physical methods (EXAFS, XANES, XRD, SEM, UV-vis-spectroscopy).

СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО $\text{CO}(\text{OH})_2$

Линок Е.В.^{1,2}, Пантелеева М.В.², Сайкова С.В.¹

¹ Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск, Россия

В последнее время пристальное внимание ученых направлено на поиск новых методов синтеза наноразмерных частиц соединений переходных металлов, поскольку от метода получения наночастиц (НЧ) сильно зависит их размер, морфология и свойства. Одним из новых подходов к синтезу НЧ

является использование твердофазных нанореакторов на основе слоистых гидроксидов переходных металлов [1]. Эти соединения состоят из положительно заряженных гидроксидных слоев, анионов и молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве, которые могут легко обмениваться на другие анионы и молекулы. Посредством введения частиц «гостей» в слои исходного вещества можно получить новый материал с заданными физическими и химическими свойствами, при этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двухмерном нанореакторе. Внедрение больших молекул, таких как додецилсульфат, додецилбензонат натрия, глицин увеличивают межслоевое пространство исходного гидроксида, что облегчает протекание процессов синтеза.

В качестве нанореактора для получения кобальтсодержащих наноразмерных частиц использовали α -модификацию гидроксида кобальта (II). Наночастицы металлического кобальта, а также его оксиды, находят широкое применение в качестве селективных катализаторов, компонентов магнитных полимеров, носителей биопрепаратов, химических источников тока [2].

В работе изучен процесс интеркаляции органических анионов (аминоацетата, ацетата, додецилсульфата и лактата) α -модификации $\text{Co}(\text{OH})_2$, синтезированной с использованием анионита АВ-17-8 в ОН - форме. Межплоскостное расстояние исходного гидроксида увеличилось более, чем в 5 раз (с 8 до 44 Å). Полученный продукт подвергался последующему расщеплению слоев и сольвотермическому разложению в органических средах. В качестве среды использовали октанол ($T_{\text{кип}} = 194,5^\circ\text{C}$) и углеводородные масла различных марок: вакуумное марки ВМ-6, промышленное И-40 и трансформаторное гидрокрекинга «ГК», не вступающие в побочные реакции.

Изучено влияние природы органической среды на протекание процесса сольвотермолиза и на состав образующегося продукта. Полученные продукты исследованы методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом, ИК-Фурье-спектроскопией, термическим и химическим анализом.

Установлено, что состав продуктов термодеструкции сильно зависит от природы среды сольвотермолиза. В частности, в октанол не происходит полного термического разложения интеркалированного $\text{Co}(\text{OH})_2$. В то же время в образце, полученном с помощью масла ВМ-6, образуются сферические частицы металлического кобальта (120-125 нм), стабилизированные тонкой пленкой углерода, при использовании трансформаторного масла основным продуктом является оксид кобальта (II).

Итак, в ходе проведенного исследования был разработан новый способ получения наночастиц металлического кобальта, а также его оксидов

путем сольвотермического разложения интеркалированного гидроксида кобальта (II) в различных органических средах.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта Минобнауки 02.740.11.0269.

Список литературы

1. Tarasov, K.A. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel, and copper in the matrix of layered double hydroxide / K.A. Tarasov, V.P. Isupov, B. B. Bokhonov // Journ. of materials synthesis and processing. – 2000. – 8. - №1. – P. 21-27.
2. Резник, И.Д. Кобальт / С.И. Соболев, В.М. Худяков – М. «Машиностроение». – 1995 – с. 469.

SOLVOTHERMAL DECOMPOSITION OF INTERCALATED COBALT HYDROXIDE

Linok E.V.^{1,2}, Panteleeva M.V.², Saikova S.V.¹

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

²Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

New chemical synthesis procedure has been developed for obtaining of nanoparticles of metal cobalt and cobalt oxide. The method based on delamination and solvothermal decomposition intercalated hydroxide of cobalt in organic media. The products were investigated by chemical analysis, TGA, X-ray diffraction, IR-spectroscopy and electron microscopy.

СИНТЕЗ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Sn}(\text{L-GLY})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Новикова Г.В., Петров А.И., Сталоверова Н.А.

Сибирский федеральный университет, г.Красноярск, Россия

Изучение комплексов металлов с биолигандами важны для лучшего понимания процессов происходящих в живом мире. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о комплексообразовании олова(II) с

аминокислотами, упоминается только одно соединение с производным цистеина. По-видимому, это связано с гидролизом олова(II) или с его последующим окислением до Sn(IV).

Целью нашей работы является синтез комплексного соединений олова(II) с L-глицином и установление способа координации лиганда к металлу.

Комплексное соединение $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было исследовано с помощью химического и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии. Квантово-химические расчеты проводились в программе GAMESS US 2010 (R2) методом DFT/revTPSS. Базис для Sn – Lanl2DZ, для S,N,C,O,H – 6-31**. В виду того, что реакция комплексообразования протекает в водной фазе, были проведены расчеты с учетом неспецифической сольватации. Для ее учета был использован метод C-PCM, для олова использовали Ван-дер-Ваальсов радиус, равный 2,17 Å.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, в соединении $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, координация глицина к металлу осуществляется по средствам атома азота NH_2 -группы и атома O карбоксильной группы (рис.1). В полученном соединении отсутствует полоса характерная для протонированной аминогруппы, наблюдается незначительное смещение валентных колебаний карбоксильной группы при 1623cm^{-1} , а полоса при 3419cm^{-1} отнесена к колебанию $\nu(\text{OH})$. Для наиболее выгодного по энергии изомера $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был теоретически рассчитан ИК-спектр, который согласуется с экспериментальными данными.

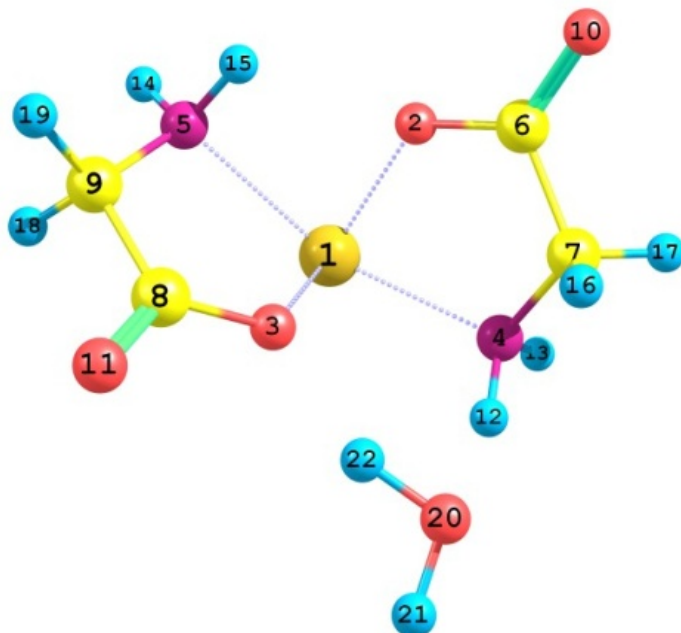


Рис.1. Способ координации глицина к олову(II) в $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
1-Sn; 4,5-N; 2,3,10,11,20-O; 6,7,8,9-C; 12,13,14,15,18,19,21,22-H.

New tin(II) complex compound with glycine have been synthesized and formulae is written as: $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The compound have been characterized by means chemical analysis, thermogravimetric method and by IR-spectroscopy. Structures and IR-spectra of $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, have been calculated by quantum chemical computations. Glycine gave evidence of N, O-coordination.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ БОРГИДРИДА НАТРИЯ

Воробьев С.А.¹, Новицкий С.А.^{1,2}, Сайкова С.В.¹, Михлин Ю.Л.^{1,2}

¹*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск;*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск*

Наночастицы (НЧ) меди имеют существенный потенциал использования в производстве современных катализаторов, смазывающих и композитных материалов, для создания медицинского оборудования и т.д. [1-5]. Наиболее популярным методом синтеза НЧ меди является восстановление ионов Cu^{2+} в растворах, что позволяет контролировать морфологию, состав, структуру и размер частиц в зависимости от условий синтеза. Боргидрид натрия является дешевым и высокоэффективным (четырёхэлектронным) восстановителем, реакция с его участием протекает со значительной скоростью уже при комнатной температуре и сопровождается выделением водорода, поддерживающего восстановительную среду.

Однако этот реагент применялся в основном для синтеза в органических или водно-органических системах [6], в которых в отличие от водных сложно получить относительно концентрированные металлические коллоиды вследствие низкой растворимости и степени диссоциации исходных реагентов. Кроме того, в этих условиях осложнен процесс переноса электронов, что приводит к снижению скорости восстановления. Маловероятно также, что такие системы станут коммерчески привлекательными вследствие существенной дороговизны и токсичности используемых растворителей. Процесс восстановления боргидридом натрия ионов Cu (II) в водных растворах малоизучен, сильно зависит от используемых условий. Вследст-

вие чего немногочисленные литературные сведения о полученных продуктах восстановления противоречивы, а сами условия часто не оптимизированы и не систематизированы. Нами был изучен широкий круг факторов, влияющих на выход и устойчивость медьсодержащих НЧ: концентрация используемых растворов; pH, температура; добавки электролитов; природа, концентрация и метод введения ПАВ; метод дегазации исходных растворов и т.д.

Полученные коллоидные системы были изучены методами оптической спектроскопии, РФЭС, РФА, АСМ, СТМ, ПЭМ, XANES и EXAFS.

Было установлено, что в ходе реакции образуются, как правило, частицы сферической формы (размер $\sim 10 - 50$ нм), состоящие из металлического ядра, покрытого слоями субоксида меди $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}$ и куприта с поверхностным адслоем оксигидроксидов меди (II).

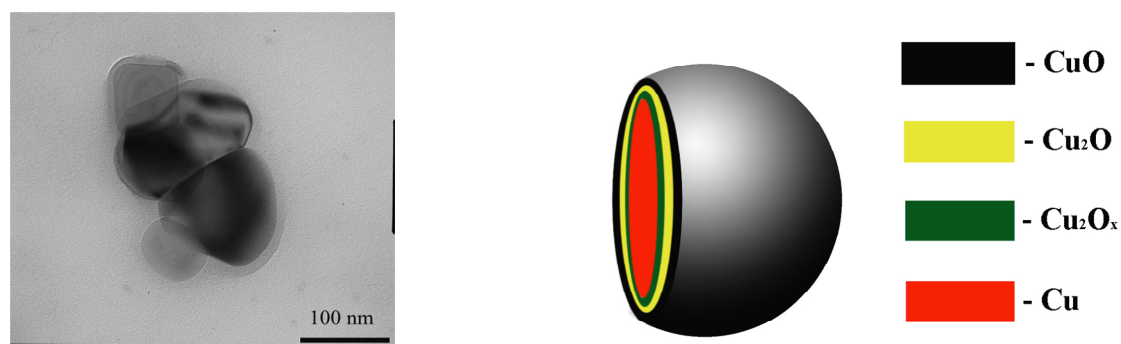


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ полученных наночастиц и модельное изображение их структуры

В ходе проведённых исследований были подобраны условия, позволяющие синтезировать стабильные гидрозоли меди (0).

Список литературы

1. Dhas N.A., Raj C.P., Gedanken A. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. № 5. P. 1446-1452.
2. Ron H., Cohen H., Matlis S., Rappaport M., Rubinstein I. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. №49. P. 9861-9869.
3. Gimenez-Romero D., Garcia-Jaren J.J., Agrisuelas J., et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. №11. P. 4275-4280.
4. Anyaogu K.C., Fedorov A.V., Neckers D.C. // Langmuir. 2008. Vol. 24. №8. P. 4340-4346.
5. Zhou G., Lu M., Yang Z. // Langmuir. 2006. Vol. 22. №13. P. 5900-5903.
6. Darugar Q., Qian W., Mostafa A., // J. Phys. Chem. C. 2006. Vol. 110. P. 143-149.

**COPPER NANOPARTICLES SYNTHESIS
IN AQUEOUS SOLUTIONS BY SODIUM BOROHYDRIDE
REDUCTION OF Cu^{2+} IONS**

S. Vorobyev^{a,*}, S. Novitskiy^a, S. Saykova^a, Yu. Mikhlin^{a,b}

^a *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

^b *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

The effects of reagents concentrations, temperature, pH, salts additives, surface-active substances on the process were determined. The products were investigated by physical methods AFM, TEM, XRD, UV-vis-spectroscopy, XPS, EXAFS, and XANES.

Содержание

Металлургия цветных металлов	1
<i>Хмелев Н.Б., Курские В.В., Оберман А.В., Соломатов В.В.</i> Утилизация промышленных стоков аффинажного производства на примере ОАО «Красцветмет»	3
<i>Chubarov A.V., Shesterneva O.V., Sagdieva M.G.</i> Biotechnology in Hydrometallurgy of gold.....	9
<i>Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю.</i> Экстракционные технологии переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд.....	10
<i>Марченко Н.В., Алексеева Т.В.</i> Применение олова – традиции и перспективы	13
<i>Панов Д.С., Суднев А.Г., Скороходов В.И.</i> Сорбционное разделение в производственных растворах кобальта, марганца, никеля и меди.....	22
<i>Дударева Г.Н., Сырых Ю.С., Нгуен А.Т.Н., Дударева О.В.</i> Доизвлечение никеля из растворов углеродными сорбентами	25
<i>Карелов С.В., Рогожников Д.А.</i> Исследование комплексной переработки многокомпонентного электронного лома с селективным извлечением цветных металлов	26
<i>Панов Д.С., Логинова И.В., Скороходов В.И.</i> Комплексная переработка красных шламов с выделением скандиевого и ванадиевого концентратов	29
<i>Журавлева С.С., Герасимова Л.К., Ильяшевич В.Д., Востриков В.А.</i> Об эффективности очистки серебра от примеси палладия гидролитическим методом	32
<i>Барашев А.Р., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.</i> Гидрометаллургический способ переработки кадмийсодержащего вторичного сырья и отходов	35
<i>Тютрин А.А., Немчинова Н.В.</i> О рафинировании кремния.....	37
<i>Сидоркин А.А., Фирцов А.А., Чубаров А.В.</i> Интенсификация сорбционного выщелачивания золота из упорных сульфидных руд и концентратов в цианистых средах.....	40
<i>Марченко Н.В., Алексеева Т.В.</i> Способ утилизации реактива Швейцера, используемого при производстве химволокна.....	42
<i>Катышева С.В.</i> Потери благородных металлов и пути их снижения в горно-металлургическом производстве	46
<i>Матюхин В.И., Коновалов И.С., Матюхин О.В.</i> Выбор и обоснование технологических и конструктивных параметров шахтных агрегатов цветной металлургии	50
<i>Цогтхангай Д., Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.</i> Термодинамическое обоснование процесса выщелачивания медного концентрата азотной кислотой.....	53
<i>Golovchenko N.J., Bayrakova O.S., Aknazarov S.Kh., Ksandopulo G.I.</i> Reception of FERROTungsten BY metalotermic method from tungsten concentrate	56
<i>Кырчиков А.В., Логинова И.В.</i> Изучение возможности переработки среднетиманских бокситов на глинозем и чугун	59
<i>Мальцева Т.В., Орловская Н.Ф., Шестернева О.В.</i> О моделировании адсорбции серосодержащих соединений из жидких углеводородных топлив	61
<i>Тимофеев А.К., Немчинова Н.В.</i> Применение моделирования при изучении процесса выплавки кремния.....	63

Химия цветных металлов. Новые материалы	67
<i>Пантелеева М.В.</i> Синтез материалов с использованием анионита.....	67
<i>Лескив М.Н., Кузьмин В.И., Калякин С.Н.</i> Исследование трехфазной экстракции в системе с бис(2,4,4 – триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (суапех 301) для разработки новых процессов извлечения и концентрирования цветных металлов	71
<i>Верпекин В.В., Чудин О.С., Антонова А.Б.</i> Гетерометаллические комплексы, содержащие рений, палладий и платину	74
<i>Мальцева Т.В., Шестернева О.В.</i> моделирование комбинированных многосвязных химически реагирующих систем	76
<i>Бурученко А.Е. Середкин А.А.</i> Получение пеностекла на основе отходов сорского молибденового комбината.....	80
<i>Петров А.И., Головнёв Н.Н., Лешок А.А.</i> Исследование кинетики комплексообразования PdCl_4^{2-} с L-цистином и DL-гомоцистином в солянокислых растворах.....	83
<i>Смольников Н.Н., Чудин О.С., Антонова А.Б.</i> Синтез и свойства гетероядерных металлоорганических соединений меди, марганца и рения	85
<i>Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Драгунский А.В., Дударев В.И.</i> Сорбция ионов железа(II) углеродными сорбентами	88
<i>Чубаров А.В., Казаченко А.С., Шестернева О.В.</i> Поведение сульфида сурьмы (III) в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{NaCN}$ в условиях переработки кеков биоокисления золотосодержащих флотоконцентратов.....	90
<i>Кочмарёв К.Ю., Сайкова С.В., Михлин Ю.Л.</i> Изучение процесса восстановления ионов Cu^{2+} водными растворами аскорбиновой кислоты.....	91
<i>Линок Е.В., Пантелеева М.В., Сайкова С.В.</i> Сольвотермическое разложение интеркалированного $\text{Co}(\text{OH})_2$	93
<i>Новикова Г.В., Петров А.И., Сталовойрова Н.А.</i> Синтез нового соединения $\text{Sn}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	95
<i>Воробьев С.А., Новицкий С.А., Сайкова С.В., Михлин Ю.Л.</i> Получение наночастиц меди путем восстановления ионов Cu^{2+} водными растворами боргидрида натрия	97

Научное издание

Актуальные вопросы металлургии цветных металлов

Отв. за выпуск Чубаров Анатолий Викторович

Компьютерная верстка: И.В. Гревцовой

Подписано в печать 12.05. 2011 г. Формат 60х84/16. (А5)

Бумага офсетная. Печать плоская.

Усл. печ. л. 6,5.

Тираж 100 экз. Заказ 4018

Редакционно-издательский отдел
Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
Тел/факс (391) 244-82-31. E-mail rio@sfu-kras.ru
<http://rio.sfu-kras.ru>

Отпечатано Полиграфическим центром
Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а