

На правах рукописи



**ПЛОТНИКОВА ОЛЬГА ГЕННАДЬЕВНА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ  
ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА  
С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОЙ  
МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии металлов»  
Российского университета дружбы народов (РУДН)

**Научный руководитель:**

Кандидат технических наук

Малькова Марианна Юрьевна

**Официальные оппоненты:**

Лолейт Сергей Ибрагимович

Доктор технических наук,  
профессор  
ОАО "Щелковский завод  
вторичных драгоценных металлов",  
генеральный директор

Галущенко Виталий Владимирович

Кандидат технических наук  
Московский монетный двор  
Гознака, начальник центральной  
лаборатории

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВПО «Череповецкий  
государственный университет»

Защита состоится «28» февраля 2013 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного Совета Д 217.041.01 в Государственном научно-исследовательском институте цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» по адресу: 129515, г. Москва, ул. Академика Королева, д. 13;

тел.: (495) 615-39-82, факс: (495) 615-58-21.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов».

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 129515, г. Москва, ул. Академика Королева, 13

Тел. (495) 615-39-82, факс (495) 615-58-21,

e-mail: gintsvetmet.msk@gmail.com; dissovvet.gin@mail.ru

Автореферат разослан « » января 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат технических наук



И.И.Херсонская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Традиционно важнейшей задачей металлургического производства являлось снижение уровня оборотных (техногенных) отходов и безвозвратных потерь металла. К данному типу отходов относят металлокерамические отходы (фрагменты футеровки плавильных печей, разливочных ковшей и сливных желобов, отработанные огнеупорные глины и формовочные, и стержневые смеси), шламы, шлаки, графит и др. Объемы этих отходов на металлургических предприятиях составляют многие десятки и сотни тонн. Рациональное использование этого ценного сырья в действующем промышленном производстве является важнейшей научно-производственной задачей.

Экономически выгодным вариантом видится промышленное использование вышеназванных отходов при производстве высокотехнологичных изделий или композиционных материалов с заданными свойствами<sup>1</sup>. Классическим примером такого композиционного материала являются композиционные материалы на металлической подложке (КММП), армированные порошками различных материалов. При этом, чем стабильней размер фракции армирующих элементов, тем выше свойства (физико-химические, физико-механические, коррозионные и др.) изделия в целом. Традиционно размер армирующей частицы КММП составляет 3-5 мкм, что определяет конечную толщину подложки (несколько миллиметров). Обычно это: огнеупорные глины, графит, карбиды и оксиды кремния, хрома, вольфрама, алюминия, бориды, нитриды, органические полимеры, сульфаты, оксалаты и др. Представляло интерес уменьшить размер армирующей частицы КММП до фракции наноразмеров, обеспечивая существенную экономию металла подложки и создание КММП с новыми свойствами. Иными словами, речь идет о применении при производстве КММП, как высокотехнологичного металлического изделия, наряду с

---

<sup>1</sup>КММП широко применяются в радио-, электротехнической, машиностроительной, автомобильной и других областях промышленности. По последним данным, к 2015 году затраты США только в нанoeлектронике составят 350 млрд. долларов.

современными технологиями гидроэлектрометаллургии методов получения (механохимической активации) и изучения нанопорошков.

**Целью работы** является исследование и разработка малозатратной технологии переработки техногенных отходов с получением композиционных материалов на металлической подложке, характеризующихся специальными свойствами, армированных механохимически активированными порошками техногенных отходов фракции наноразмеров.

Для выполнения заданных целей необходимо решить следующие задачи:

1. Получить из техногенных отходов механохимически активированные порошки фракции наноразмеров;

2. Изучить гранулометрические характеристики и кинетические особенности процесса измельчения техногенных отходов до фракции наноразмеров;

3. Изучить физико-механические, физико-химические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов;

4. Разработать технологию получения композиционных материалов на металлической подложке, характеризующихся специальными свойствами, армированных механохимически активированными порошками техногенных отходов фракцией наноразмеров.

#### **Объект исследования**

Объектом исследования являются вновь разработанные КММП и техногенные отходы: огнеупорные глины, отходы футеровки, формовочные и стержневые смеси, содержащие в своем составе оксиды алюминия, хрома, кремния и металлургические шлаки.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что для получения КММП со специальными физико-химическими и физико-механическими свойствами возможно использование механохимически активированных порошков металлокерамических отходов фракции наноразмеров. Установлено, что с применением этих нанопорошков в составе электролитов-суспензий производятся КММП с хаотически армированными однородными элементами. Показано, что пористость, коррозионная стойкость и электрохимическая активность КММП

определяются крупностью армирующего порошка и концентрацией в электролите-суспензии.

2. На основании данных гранулометрических составов огнеупорных глин, промышленных отходов и металлургических шлаков в условиях «сухого» и «мокрого» измельчения, произведена оценка эффективности формирования фракции наноразмеров в процессе размолла материалов. Установлено, фракция наноразмеров формируется только при условии «мокрого» измельчения и в присутствии ПАВ. Показано, что применение в качестве химически активирующей добавки (ПАВ) соли натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 95%) в количестве 5 % более чем в 2-3 раза повышает скорость измельчения навески по сравнению с «сухим» измельчением, отвечая наибольшей производительности процесса. При этом наиболее предпочтительным представляется применение в качестве ПАВ этилового спирта.

3. Установлено, что для описания процесса измельчения глин и других техногенных отходов применимо уравнение кинетики Товарова В.В. Получены значения постоянных скорости измельчения техногенных отходов. Показано, что в зависимости от условий измельчения и крупности измельчаемого материала измельчение техногенных отходов описывается уравнением кинетики знакопеременного дробного порядка, позволяющего судить о максимально возможном переизмельчении материала и начале его агрегатирования. Установлена зависимость относительной энергии измельчения огнеупорных глин и промышленных отходов до фракции наноразмеров по корунду от постоянной скорости процесса, что позволяет наиболее полно оценить энергетические затраты, связанные с измельчением техногенных отходов.

4. Установлено влияние концентрации добавок порошков каолина и бентонита фракции наноразмеров на пористость и электрохимические свойства композиционных материалов. Показано, что содержание в составе электролитов-суспензий 1 г/л каолина и 3 г/л бентонита отвечает требуемым показателям КММП по пористости и электрохимической активности.

### **Практическая и экономическая значимость**

1. В условиях действующего промышленного производства разработаны и внедрены технологии получения композиционных

материалов на металлической подложке (КММП) со специальными физико-химическими и физико-механическими свойствами, армированных механохимически активированными порошками металлокерамических отходов фракции наноразмеров.

2. Методом механохимической активации получены порошки фракции наноразмеров неметаллических техногенных отходов. Показано, что проводить измельчение материалов до фракции наноразмеров по «сухому» без использования ПАВ энергетически не выгодно. Для измельчения глин дополнительные энергетические затраты соизмеримы с затратами по корунду, при измельчении шлаков – они выше более чем в 2,5 раза.

3. Из электролитов-суспензий получены и экспериментально изучены новые композиционные материалы на металлической подложке, армированные порошками каолина и бентонита фракции наноразмеров. Определены предельные концентрации добавок в электролите, гарантирующие приобретение композитам специальных свойств (пористость, коррозионная стойкость).

Разработанные технологии получили промышленное внедрение. Реальный экономический эффект от внедрения результатов работы в производство составляет 6,5 миллионов рублей в год. Подана заявка на изобретение КММП.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования химического состава, структурных, прочностных и технологических характеристик и свойств техногенных отходов;

2. Выявленные закономерности формирования механохимически активированных порошков металлокерамических отходов фракции наноразмеров, их гранулометрические характеристики и кинетические особенности процесса измельчения;

3. Технология производства КММП, включающая получение:

- порошков техногенных отходов фракции наноразмеров механическим способом;

- металлических осадков, армированных порошками техногенных отходов фракции наноразмеров;

4. Результаты экспериментального исследования свойств полученных КММП.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации доложены и обсуждены при проведении: Открытой 62 студенческой научно-технической конференции МАМИ, – Москва, МАМИ-2012, VII Международной научно-практической конференции “Nastoleni moderni vědy: Praha-2011” (Республика Чехия), VI Международной научно-практической конференции “Научно-технический прогресс в металлургии-2011” (г. Темиртау, Республика Казахстан), Международной научно-практической конференции “Инженерные системы-2011” – Москва, РУДН, X съезде литейщиков России, проходившем в Казани в 2011 году.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации изложено в 6 работах. Из них 2 работы опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, одна работа депонирована в ВИНТИ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, приложений и списка литературы, включающего 96 наименований. Работа изложена на 132 листах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 15 таблиц и 1 приложение.

### **Краткое содержание работы**

Во введении раскрыта актуальность разрабатываемой проблемы, определены основные задачи и цели работы; излагаются защищаемые положения и новизна результатов исследования.

**В первой главе** проведен критический анализ литературных источников, совпадающих с тематикой диссертационной работы. Представлены действующие технологии получения и использования в промышленности порошков фракции наноразмеров, представлены пути и основные задачи, связанные с их применением при получении высокотехнологичных металлических изделий. Сформулированы в связи с этим научно-практические задачи и направления их решения:

- провести исследования химических составов техногенных отходов;
- подобрать техногенные отходы для дальнейшего использования в качестве армирующей добавки в КММП;
- исследовать гранулометрические составы нанопорошков техногенных отходов;
- изучить кинетику процесса измельчения техногенных отходов до фракции наноразмеров;

- получить КММП, армированные нанопорошками металлокерамических отходов и изучить физико-химические свойства изделия;

- разработать технологию промышленного производства КММП, армированных нанопорошками металлокерамических отходов;

- провести опытно-промышленные испытания разработанной технологии производства композиционных материалов.

**Во второй главе** представлено методическое обеспечение исследований, выполненное с использованием методов исследований и методик, регламентированных ГОСТ. Исследования проводили на оборудовании лабораторного и промышленного типа (дезинтеграторы, плавильные печи, электрохимические ячейки, измерительная аппаратура и т.п.), серийно выпускаемом отечественной и зарубежной промышленностью. Для определения химического состава фаз металлокерамических отходов, сплавов, катодных осадков, растворов электролитов использовали методы атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеноспектрального, атомно-адсорбционного и химического анализов.

Подробно представлены методики исследования: гранулометрических составов металлокерамических отходов и металлургических шлаков в условиях «сухого» и «мокрого» измельчения; свойств КММП (пористость, электрохимическая активность, коррозионная стойкость), полученных из электролитов-суспензий с добавками порошков каолина и бентонита фракции наноразмеров.

Лабораторные исследования и практические испытания проводили с использованием метода планирования эксперимента с дисперсионной и регрессионно-корреляционной обработкой полученных данных на ЭВМ.

Согласно требованиям к КММП, армирующая добавка должна иметь стабильные характеристики крупности. Поэтому **третья глава** диссертации посвящена той части исследования, в которой раскрываются особенности и общие закономерности измельчения механохимически активированных порошков металлокерамических отходов: отработанных огнеупорных глин, катализатора типа ИМ2201 и металлургических шлаков. В качестве глин выступали: болгарская бентонитовая глина, а также первосортные отечественные глины Веселовского, дружковского, печорского, латненского



месторождений. Металлургические шлаки были представлены шлаками индукционной плавки сплавов на основе меди (МЗр, БрАЖН, БрХ0,8, МН19, Л70, Л63). Для сравнительного анализа прочностных характеристик оборотных отходов в работе использовали чистые оксиды алюминия ( $Al_2O_3$ ) и хрома ( $Cr_2O_3$ ).

Измельчение материалов проводили в мельнице планетарного типа при следующих режимах: длительность измельчения 20-35 с при  $v_{const}=2200$  об/мин; 50-60 с при  $v_{const}=1820$  об/мин; массовое соотношение глина: мелющие тела – 2:1; ПАВ:  $Na_5P_3O_{10}$  и этиловый спирт ( $C_2H_5OH$  – 95%) – 5%.

Для описания гранулометрического состава использовали результаты экспериментов рассева материалов и уравнение вида:

$$\alpha = A \cdot \exp(Bx), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – доля фракции размером  $x$ , %;  $x$  – относительный размер фракции материала, %;  $A$  – параметр, характеризующий влияние изменения условий измельчения на прочностные свойства материала;  $B$  – постоянная скорости рассеивания материала,  $c^{-1}$ .

Расчеты, проведенные с помощью уравнения (1), с высокой степенью вероятности ( $R^2 > 80\%$ ) показывают, что значения постоянной скорости рассеивания «сухого» измельчения глин мало отличается друг от друга. Так, постоянные скорости рассеивания «сухого» и «мокрого» измельчения веселовской глины составляют: 0,0243 и 0,0565, а дружковской, латненской и печорской глин – 0,022 и 0,0605, 0,0268 и 0,069, 0,024 и 0,0707. Близкими к представленным являются значения постоянной скорости рассеивания «сухого» измельчения у промышленной отработанной глины – 0,021. В среднем значения постоянной скорости рассеивания для глин в условиях «сухого» и «мокрого» измельчения составляют 0,0243 и 0,064. Показано, что постоянная скорости рассеивания «сухого» измельчения глин определяется долей содержания в них электрокорунда  $Al_2O_3$ , для которого она составляет 0,0332. Иными словами, энергозатраты, связанные с «сухим» измельчением болгарской бентонитовой, веселовской, дружковской, латненской и печорской глин составляют 66-81% от энергозатрат, произведенных при измельчении электрокорунда.

Установлено, что постоянная рассеивания «сухого» измельчения глин 2,64 раз ниже, чем при «мокром» измельчении с добавкой в навеску  $C_2H_5OH$  в качестве ПАВ.

Получены значения коэффициентов уравнения (1) применительно к шлакам индукционной плавки литейных сплавов на основе меди (МЗр, БрАЖН, БрХ0,8, МН19, Л70, Л63), измельчаемых в «сухом» состоянии. Для данного типа оборотных отходов установлено, что значения уравнения (1) различаются как по постоянной скорости рассеивания, так и по величине поправочного коэффициента. Так, для шлаков от выплавки меди, алюминиевой и хромовой бронзы (МЗр, БрАЖН, БрХ0,8) они составляют 0,0074-0,0099, для шлаков от выплавки мельхиора МН19 – 0,0073, а для шлаков от выплавки латуни (Л63 и Л70) – 0,0044-0,0054, соответственно. Установлено, что значения постоянной скорости рассеивания при «сухом» измельчении литейных шлаков от выплавки сплавов на основе меди более чем на порядок ниже, чем постоянная скорости рассеивания огнеупорных глин и чистых веществ.

Обусловлено это различием химических и фазовых составов шлаков, которые представлены такими прочными оксидами и комплексными соединениями, как:  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NaAlSiO_4$ ,  $Na_3AlSi_3O_8$ ,  $CaAl_2Si_2O_8$  и др., а также присутствием (до 30-50 %) свободной металлической составляющей (фазы), измельчение которой в шаровой мельнице представляется проблематичным из-за высокой пластичности металла.

Установлено, что при вылеживании нанопорошков глин (более 21 суток) происходит агрегатирование фракции наноразмеров. Повторное измельчение такой навески не дает фракции наноразмеров, а значение постоянной скорости рассеивания уменьшается почти в 3 раза.

Изучение гранулометрических характеристик измельченных материалов показало, что относительная энергия измельчения ( $Q$ , %) представленных в работе чистых веществ, огнеупорных глин, отходов и металлургических шлаков зависит от скорости измельчения по корунду ( $V_{корунд}$ , %):

$$Q = 2573,7 \exp(-0,035 V_{корунд}) \quad (2)$$

Представленное уравнение (2) указывает на общие закономерности процесса измельчения материалов независимо от их химического, фазового состава, а так же на то, что получить фракции

наноразмеров в установленные экспериментами промежутки времени без ПАВ невозможно.

Для изучения кинетики измельчения материалов фракции наноразмеров использовали экспоненциально-степенное уравнение кинетики Товарова В.В.:

$$\alpha = \exp(-kt^m), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – доля фракции размером  $x$ , %;  $k$  – постоянная, характеризующая относительную скорость измельчения материала,  $\text{с}^{-1}$ ;  $m$  – параметр, характеризующий изменение относительной скорости измельчения материала;  $t$  – длительность измельчения,  $\text{с}$ .

Используя уравнение (3) определили постоянные скорости  $k$  «сухого» и «мокрого» измельчения веселовской, дружковской, латненской, печорской и болгарской глин составляют ( $\text{с}^{-1}$ ): 0,946 и 0,953; 0,919 и 0,0978; 0,946 и 0,981; 0,929 и 0,98; 0,869 и 0,982. В среднем значения постоянной скорости глин в условиях «сухого» и первичного «мокрого» измельчения составляют ( $\text{с}^{-1}$ ) 0,92 и 0,97. Близкими к представленным являются значения постоянной скорости «сухого» измельчения у отработанной огнеупорной глины ( $0,919 \text{ с}^{-1}$ ), оксида хрома и корунда ( $0,914$  и  $0,92 \text{ с}^{-1}$ ). Также близкими значениями скорости измельчения характеризуются чистые вещества и металлокерамические отходы. Так, для корунда и оксида хрома  $k$  составляет ( $\text{с}^{-1}$ ) 0,92 и 0,914, а для отработанного шамота и катализатора – 0,852 и 0,887, соответственно.

При этом установлено, что параметр ( $m$ ) уравнения кинетики (3), в условиях «сухого» или «мокрого» измельчения принимает знакопеременные дробные значения, изменяющиеся в зависимости от условий измельчения и крупности измельчаемого материала.

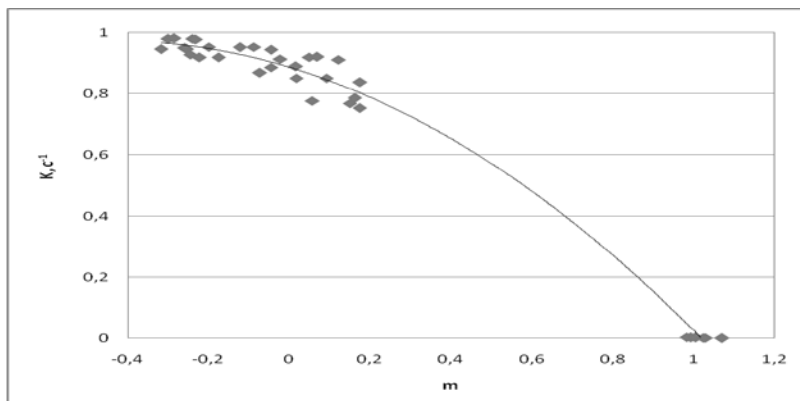
Математической обработкой экспериментальных данных (рис.1) получена общая зависимость  $k=f(m)$  для техногенных отходов (огнеупорных глин, отходов и металлургических шлаков от выплавки сплавов на основе меди):

$$k = -0,4604m^2 - 0,3995m + 0,8875 \quad (4)$$

Полученное уравнение показывает, что чем меньше величина параметра  $m$  уравнения кинетики, тем выше скорость измельчения металлокерамических отходов. Иными словами, чем ниже прочность измельчаемой навески, выше крупность готового продукта, тем эффективней применение данного способа обработки сырья. Поэтому при получении фракции наноразмеров наиболее предпочтительным

представляется метод «мокрого» измельчения с использованием ПАВ.

Исследованием фазового состава (табл.1) установлено, что набор фракций порошков отработанного катализатора ИМ-2201 и шамота ША-5 располагается в интервале крупности 0,5-30 мкм и 10-250 мкм.

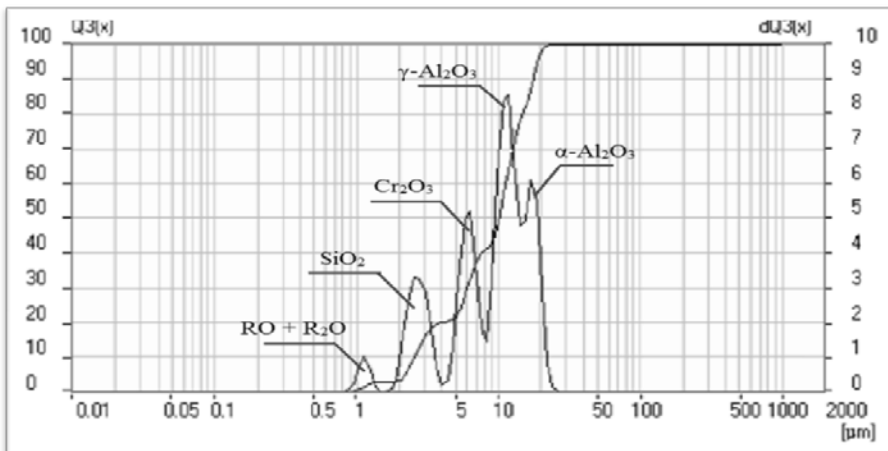


**Рис. 1.** Общий вид зависимости постоянной скорости измельчения техногенных отходов от величины  $m$  уравнения кинетики

Таблица. 1.

Фазовый состав металлокерамических отходов (бой шамотных кирпичей типа ША-5 и отработанного катализатора типа ИМ-2201).

Фазы	Содержание фазы, %	
	Бой шамотного кирпича	Отработанный катализатор
$Al_2O_3$	33,5	72,4
$SiO_2$	58,2	3,6
$CaO$	0,62	-
$TiO_2$	0,83	-
$Fe_2O_3$	3,4	-
$Cr_2O_3$	-	19,1
RO + R <sub>2</sub> O (примеси)	4,28	4,9



**Рис. 2.** Интегральные и дифференциальные кривые распределения фазового состава фракций порошков отработанного катализатора типа ИМ-2201

На рис. 2 отчётливо видны максимумы, отвечающие содержанию в ИМ-2201 основных элементов и примесей. Два самых высоких отвечают содержанию в порошке  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций  $Al_2O_3$ , средний –  $Cr_2O_3$ , несколько меньший –  $SiO_2$ . Пятый и остальные слабо выражены и отвечают содержанию примесей малой концентрации.

Оксид алюминия  $\alpha$ -модификации представлен в основном фракцией с размерами -20+30 мкм. Оксид алюминия  $\gamma$ -модификации размещен во фракции с размерами -10+15 мкм, оксиды кремния и хрома – фракциями -2+4 мкм и -5+7 мкм, соответственно. Выделяя эти фракции из общего набора фракций, можно получить концентрат, высоко обогащенный оксидной фазой известного состава.

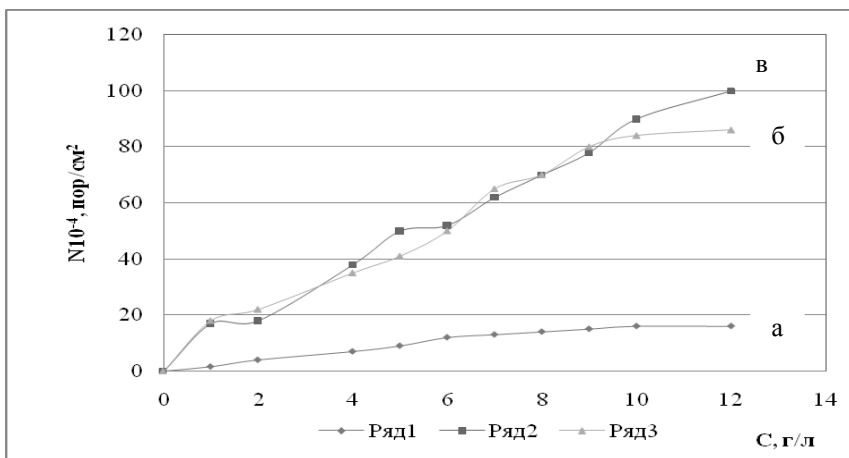
Представленные выше операции носят общий характер и могут быть применены к любому типу металлургических отходов.

**Четвертая глава** диссертации посвящена получению КММП с применением механохимически активированных нанопорошков каолина и бентонита.

Формирование КММП производили из слабокислого электролита-суспензии с добавками нанопорошков огнеупорных глин. Электролит имел следующий состав (г/л):  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 300;

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 60;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30. Температура электролита составляла 18-25° С, плотность катодного тока ( $i_k$ ) – 1-2 А/ дм<sup>2</sup>, рН 3,4-4,5.

Установлено, что в зависимости от концентрации каолина и бентонита (г/л) в электролите пористость осадка носит линейный характер (рис. 3 а, б), а их количество составляет 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> пор/см<sup>2</sup>. При концентрации бентонита и каолина до 10 г/л пористость повышается до 1,8·10<sup>5</sup> и 1·10<sup>6</sup> пор/см<sup>2</sup>, соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость числа пор в подложке от концентрации: а – бентонита; б – каолина; в – смеси каолина и бентонита (3:1)

Установлено, что оптимальная суммарная концентрация составляющих смеси (рис. 3 в) не должна превышать 4 г/л (1 г/л бентонита и 3 г/л каолина). Превышение указанной суммарной концентрации порошков ухудшает декоративные свойства КММП (цвет и блеск).

Получены зависимости числа образовавшихся пор (N, шт.) от концентрации порошков фракции наноразмеров ( $R > 0,995$ ):

для порошка бентонита:

$$N = (1,4804C + 1,1685) \cdot 10^4 \quad (5)$$

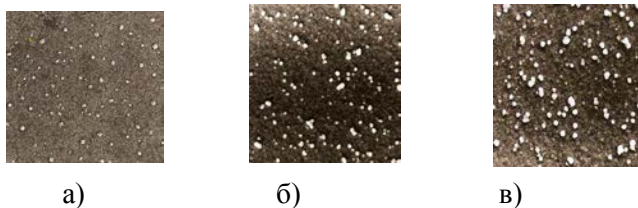
для порошка каолина:

$$N = (7,5062C + 6,87) \cdot 10^4 \quad (6)$$

для смеси порошков каолина и бентонита (3:1):

$$N = (8,2469C + 4,2906) \cdot 10^4 \quad (7)$$

Микрофотографии композиционных материалов (рис. 4) указывают на равномерное распределение нанопорошков.

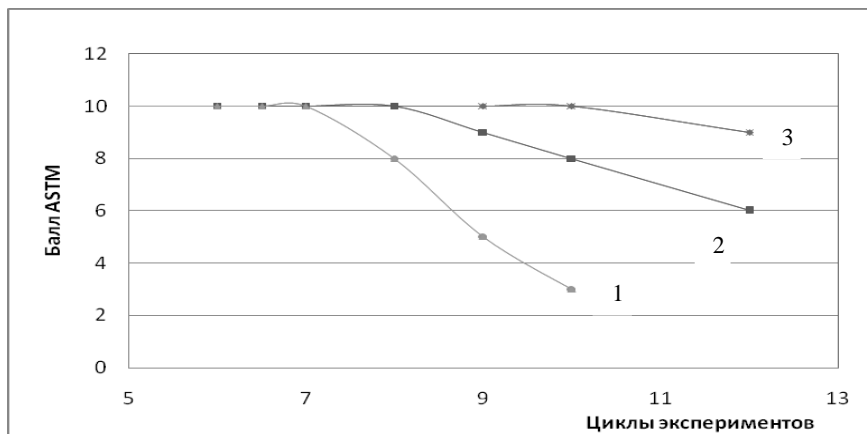


Увеличение x 2000

**Рис. 4.** Микрофотографии КММП, полученных из электролитов-суспензий с содержанием (г/л):

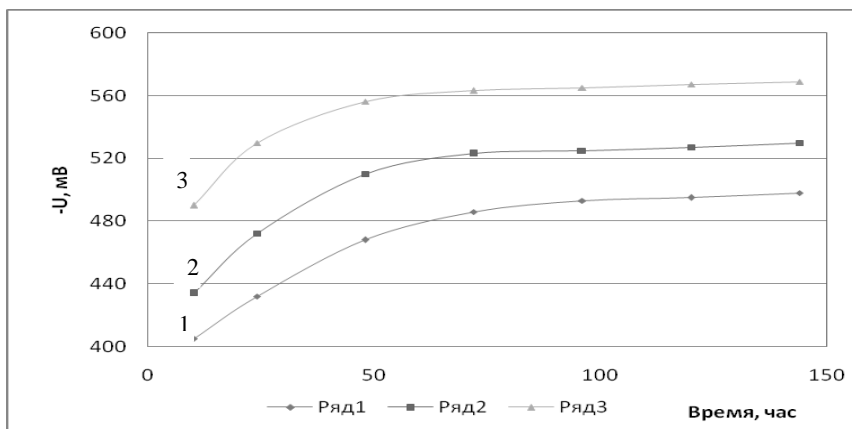
а – бентонитовой глины 2; б – каолиновой глины 2;  
в – смеси бентонитовой и каолиновой глин 1 и 3, соответственно

Экспериментально установлена высокая коррозионная стойкость КММП. Они получили первые коррозионные повреждения только после 7 циклов испытания, через 10 циклов испытаний коррозионное поражение подслоя оценивалось 3 баллами по шкале ASTM (рис.5).



**Рис. 5.** Изменение степени коррозии при испытании различных типов КММП: 1 – медь-никель-хром блестящий; 2 – медь-никель композиционный (1 г/л каолина+2 г/л бентонита) хром; 3 – медь-никель композиционный (1 г/л каолина+3 г/л бентонита) хром блестящий

При этом использование подслоя композита, полученного из электролита-суспензии, содержащего нанопорошки каолина (3 г/л) и бентонита (1 г/л), даже после 10 циклов испытаний обеспечило полную защиту образца от коррозии.

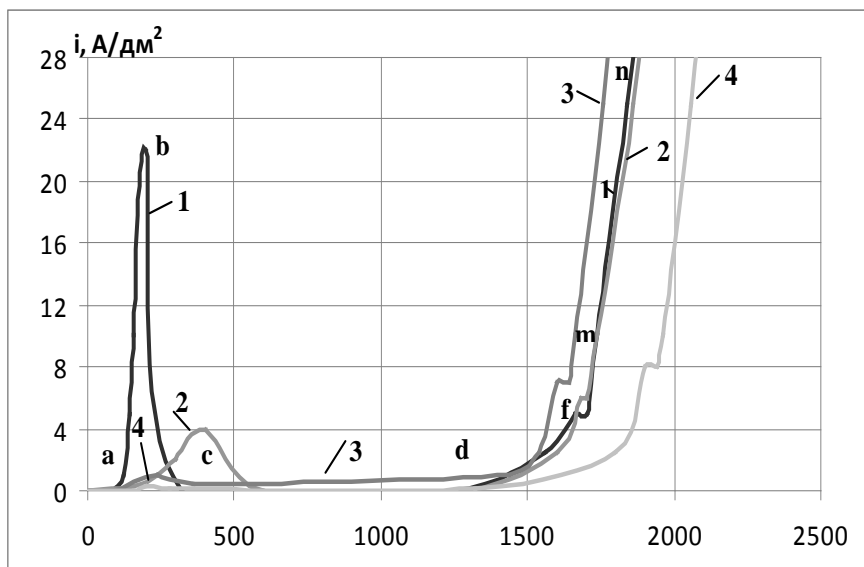


**Рис. 6.** Изменение стандартного потенциала со временем для различных типов многослойных КММП (по методу “КАСС”):  
 1 – медь-никель-никель композиционный (1 г/л каолина+3 г/л бентонита)-хром блестящий;  
 2 – медь-никель-никель композиционный (1,5 г/л каолина+1,5 г/л бентонита)-хром блестящий;  
 3 – медь-никель-хром блестящий

Сдвиг стандартного потенциала многослойных КММП по времени (метод “КАСС”) в сторону положительных значений (рис. 6), говорит о снижении электрохимической активности подложки и повышении ее коррозионной стойкости. Причем, он тем значительнее, чем выше пористость подложки (концентрация порошков фракции наноразмеров в электролите). Так, сдвиг потенциала между КММП медь-никель-хром блестящий и КММП медь-никель-никель композиционный (1 г/л каолина+3 г/л бентонита)-хром блестящий составляет порядка 100 мВ, а между композиционными материалами, полученными из электролитов-суспензий с различным содержанием порошков фракции наноразмеров (1,5 г/л каолина+1,5 г/л бентонита и 1 г/л каолина+3 г/л бентонита) – более 30 мВ.



Наиболее активным анодным растворением в сернокислом электролите (рис. 7), не содержащем ионов хлора, характеризуется никель “INCO Corporation” (кр. 1). Критическая плотность анодного тока ( $i_{кр}$ ) для данного образца составляет  $22 \text{ A/дм}^2$ , а область потенциалов активного растворения (ПАР) металла составляет 100-150 мВ (участок ab). Пассивация данного осадка происходит при 300-1250 мВ (участок cd), при этом плотность тока полной пассивации ( $i_{п.п.}$ ) составляет  $0,02 \text{ A/дм}^2$ . Образец растворяется в области потенциалов (1250-1650 мВ) перепассивации (участок df), которая после 1700 мВ сменяется областью потенциалов выделения кислорода (участок mn).



**Рис. 7.** Анодные поляризационные кривые никеля в растворе (г/л):  
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  -360,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 40.  
 Пояснения в табл. 2

Для никеля марки НПАН (кр.2)  $i_{кр}$  составляет  $4 \text{ A/дм}^2$ , а никель марки Н0 (кр.3), характеризуется  $i_{кр}=0,5 \text{ A/дм}^2$ , реализуемой при значениях потенциалов в интервале 150-250 мВ. Для такого типа никеля  $i_{п.п.}$  очень незначительна и равна  $0,001 \text{ A/дм}^2$ . В области потенциалов перепассивации и области потенциалов выделения

кислорода кр.2 сдвинута в сторону более электроположительных значений потенциалов по отношению к кр. 1 и 3.

Таблица 2.

Химические составы различных марок никеля (пояснения к рис.7).

Марка никеля	Содержание, %						
	Ni	Co	C	Cu	Zn	Fe	S
КММП (кр. 4)	99,67	0,03	0,005	0,005	0,001	0,1	0,005
Н0 (кр. 3)	99,93	0,01	0,01	0,02	0,001	0,01	0,001
НПАН (кр. 2)	99,37	0,03	0,005	0,005	0,001	0,03	0,01
“S”- никель (кр.1)	99,92	0,05	0,004	0,003	0,0003	0,0005	0,02

Самую низкую  $i_{кр}$  ( $0,05 \text{ А/дм}^2$ ) показывает КММП на металлической подложке (кр. 4). Для КММП  $i_{п.п.}$  составляет  $0,0003 \text{ А/дм}^2$ . В области потенциалов перепассивации и области потенциалов выделения кислорода кр. 4 еще более сдвинута в сторону электроположительных значений потенциалов по отношению к кр.1-3.

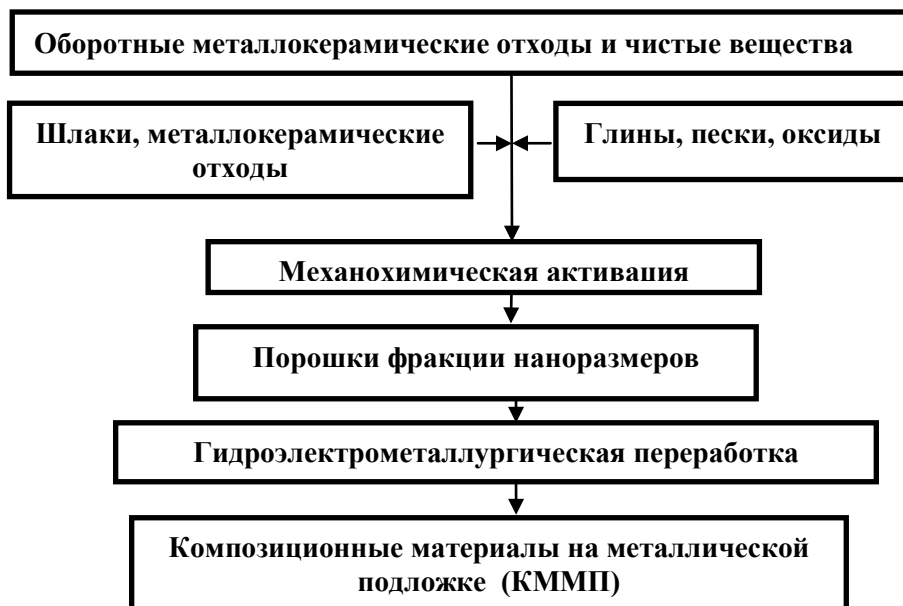


Рис. 9. Принципиальная схема переработки металлокерамических отходов с получением высокотехнологичной товарной продукции

Таким образом, на примере АПК катодных осадков, легированных серой, показана низкая электрохимическая активность КММП на металлической (никель) подложке (при анодном растворении) в сульфатном (не содержащем ионов хлора) никелевом электролите.

На рис. 9 представлена принципиальная схема переработки металлокерамических отходов с получением высокотехнологичной товарной продукции.

Реальный экономический эффект от внедрения результатов работы в производство составляет 6,5 миллионов рублей в год. Подана заявка на изобретение КММП.

### **Общие выводы по работе**

1. На основании анализа литературных данных показано, что производство готовой продукции металлургического производства связано с формированием оборотных металлокерамических отходов (шлаки, шламы, пыли), представляющих собой ценное металлургическое сырье. Совмещение методов получения (механохимическая активация) и изучения нанопорошков с современными технологиями гидроэлектрометаллургии позволяет расширить приемы вновь создаваемых малоотходных и экологически безопасных технологий переработки техногенного сырья и получения высокотехнологичных металлических изделий, что составляет актуальнейшую проблему.

2. На основании данных гранулометрических составов огнеупорных глин, промышленных отходов и металлургических шлаков в условиях «сухого» и «мокрого» измельчения, произведена оценка эффективности формирования фракции наноразмеров в процессе размола материалов. Установлено, фракция наноразмеров формируются только при условии «мокрого» измельчения и в присутствии ПАВ. Показано, что применение в качестве ПАВ соли натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 95%) в количестве 5 % более чем в 2-3 раза повышает скорость измельчения навески по сравнению с «сухим» измельчением. При этом наиболее эффективным является применение в качестве ПАВ этилового спирта.

3. Установлено, что для описания процесса измельчения глин и других техногенных отходов применимо уравнение кинетики Товарова В.В. Получены значения постоянных скоростей измельчения

техногенных отходов. Установлено, что измельчение металлургических шлаков от выплавки медных сплавов описывается уравнением кинетики первого порядка, изменяющегося в зависимости от условий измельчения и крупности измельчаемого материала; измельчение металлокерамических отходов описывается уравнением кинетики знакопеременного дробного порядка.

4. Установлена зависимость относительной энергии измельчения огнеупорных глин и промышленных отходов до фракции наноразмеров по корунду от постоянной скорости процесса. Показано, что проводить измельчение материалов до фракции наноразмеров по «сухому», без использования ПАВ энергетически не выгодно. Для измельчения глин дополнительные энергетические затраты соизмеримы с затратами по корунду, при измельчении шлаков – они выше более чем в 2,5 раза.

5. Получены из электролитов-суспензий и экспериментально изучены новые КММП, армированные порошками каолина и бентонита фракции наноразмеров. Установлено влияние концентрации добавок порошков каолина и бентонита фракции наноразмеров на пористость материала и его физико-химические свойства. Определены предельные концентрации добавок в электролите, гарантирующие сохранение декоративных и специальных (пористость, коррозионная стойкость) свойств композита. Показано, что электрохимическая активность КММП является самой низкой по сравнению с никелем марки Н0 и НПАН. Значения  $i_{кр}$  для КММП составляют 0,05 А/дм<sup>2</sup>, что в 10 и 80 раз ниже, чем у никеля марки Н0 и НПАН, соответственно.

#### **По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Малькова М.Ю., Плотникова О.Г., Парецкий В.М., Задиранов А.Н. Получение металлокерамических композиционных материалов из электролитов-суспензий/ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».- М., 2012.-8с.-Библиогр.:2 назв.-Деп. в ВИНТИ 08.10.12 № 386-В2012.

2. Задиранов А.Н., Плотникова О.Г., Малькова М.Ю. Получение наноразмерных порошков при измельчении литейных отходов // Литейное производство. – 2012.- №9.- С. 29-31.

3. Задиранов А.Н., Плотникова О.Г., Болдин А.Н. Применение огнеупорных глин фракции наноразмеров для получения качественных форм // Литейное производство. – 2011.- №6.- С. 31-34.

4. Задиранов А.Н., Малькова М.Ю., Плотникова О.Г., Болдин А.Н. Измельчение оборотных отходов литейного производства с целью получения порошков фракции наноразмеров. – *Materialy VII Mezinárodní vědecko-praktické konference “Nástolení moderní vědy - 2011”*. – Díl 12. Technické vědy: Praha. 2011, s.12-20.

5. Задиранов А.Н., Малькова М.Ю., Плотникова О.Г., Болдин А.Н. Измельчение огнеупорных глин до фракции наноразмеров.: Труды VI Международной научно-практич. конференции “Научно-технический прогресс в металлургии-2011”.- Темиртау: КГИУ,- 2011.- С. 38-43.

6. Задиранов А.Н., Малькова М.Ю., Плотникова О.Г., Болдин А.Н. Кинетика измельчения шлаков от выплавки медных сплавов в шаровой мельнице. – Труды VI Международной научно-практич. конференции “Научно-технический прогресс в металлургии-2011”, , Темиртау: КГИУ.-2011.- С. 44-49.

Приняты к печати:

7. Плотникова О.Г., Малькова М.Ю., Грузд Н.С., Парецкий В.М., Задиранов А.Н. Получение композитных электрохимических материалов из электролитов-суспензий // *Электрометаллургия.- 2013.- №2.-С.*

8. Малькова М.Ю., Плотникова О.Г., Парецкий В.М., Задиранов А.Н. Измельчение оборотных отходов металлургического производства с целью получения порошков фракцией наноразмеров // *Электрометаллургия.- 2013.-№4.-С.*