

На правах рукописи

Ячменова Людмила Александровна



**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРИДНЫХ
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Сырков Андрей Гордианович

Официальные оппоненты:

Барбин Николай Михайлович

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник;

Губанов Олег Михайлович

кандидат технических наук, публичное акционерное общество «Новолипецкий металлургический комбинат», дирекция по исследованиям и разработкам, руководитель проектов.

Ведущая организация – негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма.

Защита диссертации состоится 30 сентября 2021 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 30 июля 2021 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета

БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одним из перспективных направлений в металлургии в настоящее время является разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий получения металлов с особыми свойствами непосредственно из твердофазного сырья путем его восстановления газообразными реагентами, в том числе углеводородами. Такие процессы, как правило, являются более экологически приемлемыми и менее энергоемкими, чем те, в которых используются твердые восстановители (уголь, шунгит и др.). Промышленно применяемый метод восстановления железооксидного сырья конвертированным природным газом выше 700 °С, при этом обладает повышенной взрыво- и пожароопасностью. В условиях проведения процесса идет термическое разложение углеводородов в газовой фазе, трудноконтролируемое осаждение углерода из газовой фазы, а также выделение водорода и монооксида углерода, способных вызвать газовую коррозию металла. Еще одной проблемой, характерной для многих технически значимых металлов (Ni, Fe, Cu и др.), получаемых химическим восстановлением, особенно в дисперсном состоянии, является их коррозия в реальных условиях хранения, транспортировки и эксплуатации. Чаще всего, эту проблему решают путем нанесения защитных покрытий в рамках отдельного производства (предприятия), специальной иной технологии, с использованием других, чем при восстановлении, оборудования и промышленных установок (реакторов). В Санкт-Петербургском горном университете (СПГУ) разработан метод твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов, который актуален и перспективен для минимизации обозначенных проблем, включая снижение нагрузки на окружающую среду.

Исследование выполнено по проекту №1.13.08 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы»; при поддержке гранта Международного фонда «Поколение», в рамках государственных заданий № 5279 и № 8635 Минобрнауки России, госконтракта № 14.577.210127 по ФЦП «Исследования и

разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», по Хоздоговору №18017 (2018 г.) с компанией GMS (Москва), а также при поддержке грантом Фонда содействия инновациям (2021-2022 гг.), договор № 16679 ГУ/2021.

Степень разработанности темы исследования

В направлении обозначенной тематики работали следующие организации: ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, МИСиС, УрФУ, УрИГПС МЧС РФ, УрГАУ, СПбГУ, Горный университет, ПАО «НЛМК», Новооскольский металлургический комбинат, УГМК, Гипроникель, ПАО «Норильский никель», Кингашская горнорудная компания, Reynolds Metals Company и др. Большой вклад в создание ресурсосберегающих технологий металлов внесли Н.С. Курнаков, Д.К. Чернов, Л.И. Леонтьев, С.Т. Ростовцев, Г.И. Чуфаров, Б.И. Бондаренко, А.И. Манохин, В.М. Сизяков, Bransom S., Anderson H., Schenck J., Duarte P., Leikola M. и др.

Имеющиеся технологии являются весьма энергозатратными, материалоемкими, часто сопровождаются выделением токсичных продуктов (СО и др.) и, как правило, не обеспечивают защиту от окисления полученного металла при его контакте с внешней средой. Актуальной является разработка технологий получения металлов, основанных на обработке исходного металлосодержащего сырья электронасыщенными веществами, включая гидридные реагенты, при относительно невысоких температурах (а, значит, и энергозатратах). Это может быть не только прямое восстановление твердофазного сырья в условиях ТГС, но и наплавление электронодонорных молекул аммониевых соединений на трудновосстановимых металлах (Al) или на компактных и дисперсных готовых металлах (Ni, Fe, Cu), представляющих интерес как присадки, катализаторы, сорбенты и в батарейно-аккумуляторном секторе промышленности.

Цель работы. Разработка и научное обоснование технических и технологических решений получения металлов (Ni, Fe, Cu, Al) в энерго- и ресурсосберегающих процессах, основанных на введении в реактор гидридных реагентов, которые применяются

как восстановители и одновременно как модификаторы, которые стабилизируют поверхность, повышая химическую устойчивость металлов.

Поставленная цель требует решения **следующих задач**:

1. Анализ исследований по способам получения металлов и металлических материалов путем химического восстановления из руды (твердых соединений металлов) для стабилизации их поверхности.

2. Научное обоснование выбора и подготовки твердофазного сырья и используемых газов для восстановления металлов в условиях ТГС, а также методики пассивации алюминия.

3. Термодинамическое моделирование восстановления до металла дихлоридов меди и никеля в среде метана и аммиака при температурах ТГС.

4. Изучение особенностей термодинамики и кинетики металлургических процессов восстановления дихлоридов никеля, меди, железа и оксидного сырья в условиях ТГС.

5. Разработка и обоснование энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в условиях ТГС химически устойчивых металлических продуктов (Ni, Fe, Cu) с высокогидрофобной поверхностью путем последовательного восстановления в среде метана в парах органокремнийгидридных реагентов и далее в потоке метана.

6. Оценка технико-экономической эффективности разработанных процессов и применения полученных металлургических продуктов; апробация и внедрение результатов на производстве.

Научная новизна работы

1. Установлены условия, включая размер частиц исходного твердофазного сырья, при которых минимизируются диффузионные осложнения восстановления до металла методом ТГС.

2. Показано, что рассчитанные методом термодинамического моделирования стехиометрические

коэффициенты брутто-реакции восстановления дихлорида никеля в аммиаке соответствуют экспериментальным данным. В отличие от восстановления дихлорида меди, для дихлорида никеля нехарактерно образование монохлорида металла на промежуточной стадии, что связано с большей термоустойчивостью дихлорида никеля.

3. Проанализированы кинетические закономерности восстановления никеля, меди и железа до металла в среде аммиака, моносилана и метана, а также последовательного восстановления дихлорида никеля парами метилдихлорсилана и метаном. Выявлено, что для степеней восстановления (α) до 0,7-0,8 процесс удовлетворительно описывается топохимическим уравнением Рогинского-Шульц. При $\alpha > 0,8$ лучше работает модель «сжимающейся сферы», которая подтверждает локализацию твердотельной реакции восстановления на границе раздела.

4. Разработан способ получения поверхностно-наноструктурированных металлов (Ni, Fe, Cu), отличающийся тем, что восстановление металла ведут при температуре от 320 до 400 °С с использованием природного газа в качестве газа-носителя паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости, а отжиг в среде осушенного природного газа ведут при температуре от 500 до 650 °С, технический результат которого заключается в упрощении и снижении энергозатрат и материалоемкости процесса (Патент РФ № 2570599).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные результаты развивают теорию и практику получения металлов путем химического восстановления из рудного сырья; дают возможность пополнить базы справочных данных для расчета перспективных металлургических процессов переработки минерального сырья и получения новых материалов с улучшенными свойствами.

2. Разработана и внедрена на металлургическом (Кингашская ГРК) и перерабатывающем (ООО «К-Поташ-Сервис») предприятиях энерго- и ресурсосберегающая технология переработки оксидного и хлоридного сырья в условиях ТГС

металлов, что дает возможность упростить процесс, снизить его материалоемкость и энергозатраты, совместить в одном металлургическом агрегате восстановление и модифицирование металла, повысив добавленную стоимость получаемого металлического продукта.

3. На основе общего подхода к получению неблагородных металлов со стабилизированной поверхностью (восстановимых в условиях ТГС или трудновосстановимых типа алюминия), который заключается в обработке исходного металлосодержащего материала электронодонорными реагентами в температурной области термостабильности последних, разработаны технические и технологические решения, которые внедрены с ожидаемым экономическим эффектом в металлургическом секторе Кингашской горнорудной компании, включены в проект строительства горно-металлургического комбината на Кингашском кобальт-медно-никелевом месторождении (Красноярский край), а также использованы в компании GMS.

4. Внедрены в производство способ получения металлизированных медью, согласно патенту РФ №2570599, пластин пористого стекла, перспективных для изготовления холодных катодов, а также способы защиты от коррозии и увеличения в 1,5-2 раза стойкости к статическому воздействию воды для листов катодного никеля и катодной меди.

5. Разработан способ получения металлов (железо, медь) с защитной карбосилоксановой пленкой на поверхности, с повышенной устойчивостью металла к солевой коррозии; апробированы методики наслаивания разноразмерных молекул модификаторов на стали и алюминии и ТГС металлических присадок к смазкам и защитным покрытиям, которые удовлетворяют экологическим требованиям Международного стандарта NSF International.

Методология и методы исследования. При анализе технологических процессов восстановления до металла твердофазного хлоридного сырья в условиях ТГС и в более широком температурном интервале (300-1000 К) использовали

метод термодинамического моделирования, основанный на критерии минимизации свободной энергии изучаемой физико-химической системы, с применением программного комплекса ASTICS. Этим методом исследовали влияние температурного фактора, определяли возможные продукты реакции восстановления и ее стехиометрические коэффициенты. Экспериментальное подтверждение полученных данных и синтез образцов проводили с использованием оборудования кафедры Металлургии, кафедр Автоматизации технологических процессов и производств, Общей и технической физики, а также Центра нанотехнологий Санкт-Петербургского горного университета.

Для характеристики состава и структуры исходного сырья и металлических продуктов применяли классический химический анализ, физические и физико-химические методы анализа вещества: рентгенофазовый (РФА), рентгенофлуоресцентный (РФА), рентгенофотоэлектронную (РФА-), инфракрасную (ИК-), EDX-спектроскопии, электронную микроскопию. На отдельных этапах применяли стандартные отраслевые методики. Обработку данных проводили посредством программного обеспечения MathCad и Origin 6.0.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Выбор исходного твердофазного сырья и режимов его подготовки к восстановлению на примере дихлоридов никеля и меди, анализ кинетики восстановления гидридными реагентами и результатов термодинамического моделирования процессов доказывают, что выбранные температура, расход газов, размер частиц исходного сырья обеспечивают твердотельный гидридный синтез металлов с высокой степенью восстановления твердофазного сырья (не менее 99%) и реализацию технологии восстановления металлов со значительным снижением энергозатрат.

2. Получение металлов из хлоридного или оксидного сырья восстановлением при нагревании, осуществленное в условиях твердотельного гидридного синтеза последовательной обработкой сырья парами кремнийорганической жидкости (на основе метил-

или этилгидридсилоксана) и метаном с проведением всех стадий синтеза в среде метана (осушенного природного газа), приводит к снижению токсичности и материалоемкости процесса, при возрастании, в среднем на 50%, гидрофобности и химической устойчивости металлических продуктов.

3. Технические и технологические решения, основанные на предложенной обработке исходного металлосодержащего материала электронодонорными реагентами в температурной области термостабильности последних, в рамках единого технологического процесса обеспечивают получение металлов (Ni, Fe, Cu, Al), включая сталь 3, со стабилизированной поверхностью.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базисным положениям производства железа, никеля, меди, а также объемом выполненных исследований, применением стандартизированных методов физико-химического анализа, оборудования и приемов обработки экспериментальных данных. Корректность, обоснованность и достоверность основных положений и рекомендаций диссертации подтверждена также соотношением с ранее выполненными исследованиями, широкой апробацией выводов работы, при практической реализации (внедрении) полученных результатов.

Апробация результатов

Основные положения и результаты выполненной научно-квалификационной работы докладывались на 18 Международных и 3 Всероссийских научных конференциях в 2008-2021 гг.

Разработанная технология получения наноструктурированных высокогидрофобных металлов (защищена патентом РФ № 2570599) отмечена пятью медалями (в том числе двумя золотыми) и дипломами на Международных выставках в 2014-2017 гг.

Личный вклад автора заключается в анализе известных способов получения никеля, железа, меди, включая дисперсные металлы, в физико-химическом обосновании выбора сырья и условий восстановления металла в рамках единого

технологического процесса, в отработке методик пассивации алюминия и стали, в синтезе металлических образцов в лабораторном и укрупненном реакторах, в участии в разработке научно-технических решений для энерго- и ресурсосберегающей технологии переработки твердофазного хлоридного и оксидного сырья, в апробации результатов для металлургического сектора Кингашской горнорудной компании и в компании GMS (г. Москва).

Публикации по работе. По теме диссертации опубликовано 24 работы, в том числе в 9 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, (далее – Перечень ВАК) и в 4 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus и Web of Science). Получен 1 патент.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 128 наименований, списка иллюстративного материала. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 19 таблиц и 17 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, дана оценка степени разработанности тематики диссертации, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, научно-практическая значимость и основные защищаемые положения.

В первой главе содержится анализ известных методов получения металлов путем химического восстановления исходного твердофазного сырья. Проведен патентный обзор используемых технологий, отмечены недостатки с точки зрения влияния на окружающую среду, материалоемкости, защищенности от коррозии металлических продуктов, величины энергозатрат (температур процесса). Рассмотрены современные тренды в

производстве батарейных металлов (никель, медь и др.) и опыт ведущих металлургических предприятий в этой области. Произведена экспертная оценка по имеющимся возможностям создания новых энерго- и ресурсосберегающих технологий получения металлических продуктов (Ni, Fe, Cu, Al) со стабилизированной и химически устойчивой поверхностью. Сформулировано направление исследований.

Во второй главе описаны методики термодинамического моделирования восстановления металлов в среде метана и аммиака при нагревании, контроля сушки и восстановления исходного твердофазного сырья. Рассмотрены схемы лабораторной и укрупненной установок для синтеза металлических продуктов, особенности очистки и осушки используемых газов. Описаны основные методики контроля кинетики процессов, удельной поверхности образцов, их гидрофобности и коррозионной активности, а также методы инструментального анализа состава твердых веществ на всех стадиях синтеза металлических продуктов.

В третьей главе приведено научное обоснование выбора и подготовки твердофазного сырья и используемых газов для восстановления металлов в условиях ТГС, термодинамическое моделирование восстановления до металла дихлоридов меди и никеля в среде метана и аммиака. Проанализированы особенности термодинамики и кинетики металлургических процессов восстановления дихлоридов Ni, Fe, Cu и оксидного сырья в условиях ТГС. Рассмотрены кинетика и степень восстановления до металла дихлорида никеля при последовательной обработке парами метилдихлорсилана и метаном.

В четвертой главе приведены данные о новом способе получения металлических продуктов последовательным восстановлением в среде метана исходного твердофазного сырья парами органогидридсилоксана и осушенным природным газом. Предложены методики пассивации и гидрофобизации дисперсных алюминия, никеля, а также стали аммониевыми соединениями. Проанализированы результаты и технико-экономическая

эффективность внедрения разработок на одном из металлургических предприятий Сибири (Кингашское кобальт-медно-никелевое месторождение) и в цехе производства пищевой соли.

В заключении содержится обобщение результатов диссертации, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Выбор исходного твердофазного сырья и режимов его подготовки к восстановлению на примере дихлоридов никеля и меди, анализ кинетики восстановления гидридными реагентами и результатов термодинамического моделирования процессов доказывают, что выбранные температура, расход газов, размер частиц исходного сырья обеспечивают твердотельный гидридный синтез металлов с высокой степенью восстановления твердофазного сырья (не менее 99%) и реализацию технологии восстановления металлов со значительным снижением энергозатрат.

Снижение энергозатрат при восстановлении никеля и меди связано с относительно мягкими температурами осуществления ТГС металлов. В среде SiH_4 или $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (метилдихлорсилан – МДХС) восстановление Ni, Cu, Fe идет при температурах 320-340 °С. В аммиаке – в диапазоне 440-460 °С, в метане – при 500-650 °С. Для сравнения: в промышленно используемом получении сажистых металлов восстановление в конвертированном природном газе прокатной окалины (см. Актуальность) производят не менее чем при 700-850 °С. Таким образом, даже в наиболее «высокотемпературном» восстановлении в условиях ТГС наличие снижения температуры, в среднем, на 50-100 °С, а значит, и уменьшение энергозатрат по сравнению с промышленным аналогом.

По Трепнелу, повышение содержания влаги в системе твердое тело-газ-восстановитель выше 0,1 об. % значительно снижает скорость восстановления исходного твердофазного сырья

до металла. На рисунке 1 приведены исследованные режимы, необходимые для полного удаления кристаллогидратной воды из использованного твердофазного сырья – товарного продукта $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Более медленный режим I включает удаление сорбированной воды в течение 1,5 часов при 80-120 °С. Далее температуру поднимают до 220 °С, выдерживают образец не более 0,5 часа и выходят затем на заключительный этап термообработки при 450 °С. Более интенсивный режим II позволяет несколько быстрее выходить на участок насыщения, чем в случае режима I. Режим II, как следует из рисунка 1, состоит в быстром нагреве, примерно до 220 °С; затем, – температуру поднимают до 450 °С (в случае дальнейшего восстановления аммиаком) и выдерживают в токе инертного газа (расход 0,25 л/мин) несколько часов до выхода Δm на постоянное значение.

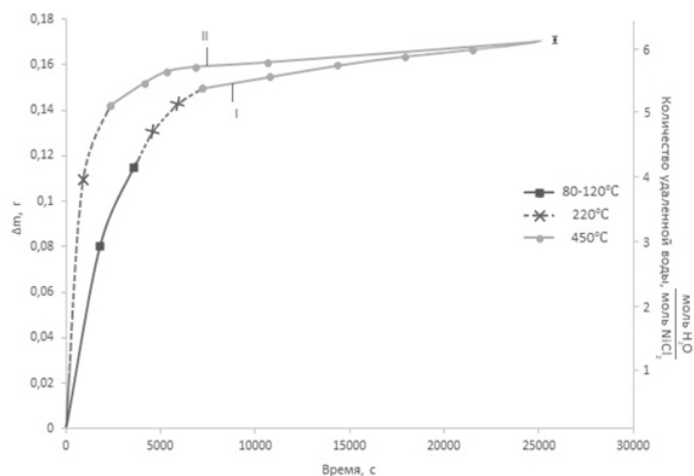


Рисунок 1 – Временная зависимость убыли массы шестиводного дихлорида никеля при термообработке в токе аргона особой чистоты

Режимы I и II путем ступенчатого нагрева исходной навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обеспечивают полное удаление кристаллогидратной воды, что обосновывается экспериментально полученными зависимостями убыли массы (Δm) от времени. Через несколько часов, как следует из

рисунка 1, удаление шести молекул воды на каждую молекулу $NiCl_2$ завершается. Выбор конечной температуры термообработки определяется видом используемого гидридного реагента на последующей стадии восстановления до металла. После шести часов термообработки в среде аргона химический анализ показал атомное отношение Cl/Ni в высушенной навеске $2,01 \pm 0,02$. По данным РФЭ-спектроскопии, подобное отношение в поверхностном слое высушенного образца составило величину $2,2 \pm 0,1$. Элементный анализ показывает, что высушенное твердое сырье представляет собой дихлорид никеля, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Методики, основанные на гравиметрических измерениях и контроле химического и фазового состава при высушивании, применяли также при подготовке других видов металлосодержащего сырья: оксида $Ni(II)$, хлоридов и оксидов $Cu(II)$ и $Fe(II)$, а также оленегорского суперконцентрата, близкого по составу к Fe_3O_4 .

Данные, приведенные на рисунке 2 и в таблице 1, свидетельствуют, что размер частиц твердой фазы в диапазоне 0,5-0,8 мм и расход газа-носителя паров кремнийгидридного восстановителя (МДХС) не менее 250 мл/мин минимизируют диффузионные осложнения процесса восстановления до металла.

Таблица 1 – Влияние размера частиц дихлорида никеля на степень восстановления до металла (α) при расходе газа-носителя паров МДХС 300 мл/мин за 100 мин

Фракция, мм	0,3-0,5	0,5-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2
α	0,58	0,60	0,63	0,59

Восстановление до металла в условиях ТГС под действием гидридных реагентов доказывалось рентгенофазовым анализом, как в случае обработки простейшими гидридами (NH_3 , SiH_4 , CH_4), так и при последовательном восстановлении хлоридов и оксидов металлов (Fe , Cu , Ni) в парах МДХС и в метане (рисунок 3).

Термодинамическое моделирование восстановления $CuCl_2$ в CH_4 и $NiCl_2$ в NH_3 (рисунки 4 а,б, таблица 2) позволило получить величины стехиометрических коэффициентов в брутто-реакциях восстановления до металла, которые соответствуют

экспериментально найденным ранее значениям в реакциях (1) и (2). Сопоставлением данных о восстановлении CuCl_2 в NH_3 (Записки Горного института, т. 239, с. 555, 2019) показано, что для NiCl_2 нехарактерно образование монохлорида металла на промежуточной стадии. Возможно это связано с более высокой термостойкостью NiCl_2 .

Экспериментально подтвержденная схема брутто-реакции восстановления CuCl_2 в CH_4 в условиях ТГС описывается уравнением (Сырков):



Экспериментально подтвержденная схема брутто-реакции восстановления NiCl_2 в NH_3 в условиях ТГС описывается уравнением (Озолинг):



Опытные данные, приведенные на рисунке 5, показывают, что в условиях ТГС достижима степень восстановления на уровне 0,99-1,00, как при восстановлении одним гидридом (CH_4 , левая кривая), так и при последовательном восстановлении в парах МДХС и в метане.

И в том, и в другом случае наблюдается следующая тенденция. При α до 0,7-0,8 опытные данные удовлетворительно описываются топохимическим уравнением Рогинского-Шульц, при $\alpha > 0,8$ – уравнением «сжимающейся сферы» (рисунки 6 и 7). При последовательной обработке двумя гидридными реагентами (рисунок 6) модель восстановления подразумевает не только протекание процесса на границе раздела фаз, но и формирование слоя сомкнувшихся зародышей (Розовский, Киперман и др.).

2. Получение металлов из хлоридного или оксидного сырья восстановлением при нагревании, осуществленное в условиях твердотельного гидридного синтеза последовательной обработкой сырья парами кремнийорганической жидкости (на основе метил- или этилгидридсилоксана) и метаном с проведением всех стадий синтеза в среде метана (осушенного природного газа), приводит к снижению токсичности и материалоемкости процесса, при возрастании, в среднем на 50%,

гидрофобности и химической устойчивости металлических продуктов.

Достижимое по способу снижение материалоемкости связано с тем, что достаточно дорогие инертные газы (Ar, N₂) заменяются на осушенный и очищенный природный газ. На завершающем этапе очистки природный газ пропускают через низкотемпературную (-160 °С) ловушку с цеолитом. При этом вымораживаются не только примеси воды, но и примеси иных, кроме метана, углеводородов. По данным газохроматографического анализа, прошедший такую очистку газ представляет собой CH₄ высокой чистоты. Цена газаносителя при этом снижается примерно в 18 раз по сравнению с N₂ и в 150 раз по сравнению с аргоном. Процесс восстановления в условиях ТГС становится менее материалоемким. Замена аргона или азота на очищенный природный газ или метан позволяет на стадиях сушки твердого сырья и последующего восстановления в парах ГКЖ-94 блокировать гидрофильные центры твердой поверхности, повысить гидрофобность конечного металлического продукта, его химическую устойчивость и дисперсность (удельную поверхность). Это вытекает из данных сравнительных экспериментов, приведенных в таблице 4. Обратим внимание, что жаростойкость полученных образцов (0,1-0,4 мкг/см²), измеренная по приросту массы при окислении в 19-70 раз выше, чем типичные значения жаростойкости для промышленных жаропрочных никельхромовых сплавов (Ж = 7 мкг/см²). Таким образом, способ обеспечивает получение металлов с особыми жаростойкими (улучшенными) свойствами.

3. Технические и технологические решения, основанные на предложенной обработке исходного металлосодержащего материала электронодонорными реагентами в температурной области термостабильности последних, в рамках единого технологического процесса обеспечивают получение благородных металлов (Ni, Fe, Cu, Al), включая сталь 3, со стабилизированной поверхностью.

Процесс восстановления с химической точки зрения представляет собой присоединение электронов к атому какого-либо

химического элемента, например, к атому металла. Это обстоятельство позволяет применять фрагменты идеологии ТГС даже к металлам, которые практически не восстанавливаются в условиях ТГС (алюминий) или металлам в дисперсном или компактном состояниях, которые уже получены по какой-то иной технологии. Это могут быть порошки алюминия, карбонильный никель, катодные никель или медь, сталь различных марок. Поверхность таких металлов запассивирована нами путем хемосорбции на них метана, производных моносилана, а также аммониевых соединений, входящих в состав технических препаратов Алкамона и Триамона, которые выпускаются отечественной промышленностью и использовались ранее как смягчители текстиля и гидрофобизаторы. По данным РФЭ-спектроскопии и квантово-химических расчетов (Кабилов) названные препараты являются весьма активными электронодонорами и могут передавать при хемосорбции электроны на вакантные орбитали металла, пассивируя поверхность последнего и повышая его химическую устойчивость. Примерами улучшения свойств получаемых металлов являются: достигнутое повышение в 2 раза водостойкости Al-порошка ПАП-2; увеличение на 20-30% водостойкости и коррозионной устойчивости карбонильного никеля; повышение в разы стойкости к статическому воздействию воды и 3% раствора NaCl никеля катодного; увеличение на 40% эмиссионных характеристик металлической меди в сквозных каналах пористого стекла, синтезированной методом ТГС; повышение в разы коррозионной устойчивости стали, функционирующей в атмосфере горно-химического предприятия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой научно обоснованы технические решения для получения металлических продуктов с применением гидридных восстановителей-модификаторов.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. На примере твердого дихлорида никеля описаны и аргументированы технологические операции и методики контроля

полного удаления кристаллогидратной воды из хлоридного сырья. Установлено, что при восстановлении никеля парами метилдихлорсилана (МДХС) диффузионные осложнения процесса минимизируются при размере частиц исходного твердого хлорида 0,6-0,8 мм и расходе инертного газа-носителя паров МДХС не менее 200 мл/мин.

2. Обнаружено, что кинетика восстановления никеля, меди и железа в среде аммиака, моносилана, метана и метилдихлорсилана до степени восстановления (α) до 0,7-0,8 удовлетворительно описывается топохимическим уравнением Рогинского-Шульц; при $\alpha > 0,8$ опытные данные лучше аппроксимируются уравнением «сжимающейся сферы». Подобные закономерности имеют место и при последовательном восстановлении дихлорида никеля парами метилдихлорсилана и метаном.

3. С помощью программного комплекса ASTICS проведено термодинамическое моделирование восстановления дихлоридов меди и никеля в метане и аммиаке в диапазоне температур 300 – 1000 К. Установлено соответствие расчетных коэффициентов брутто-реакции восстановления в условиях ТГС до металла коэффициентам, определенным ранее из экспериментальных данных. Выявлено, что в отличие от восстановления в аммиаке дихлорида меди, по результатам термодинамического моделирования, для дихлорида никеля нехарактерно образование монохлорида металла на промежуточной стадии, что связывается с большей термоустойчивостью дихлорида никеля.

4. Разработан способ получения поверхностно-наноструктурированных металлов (Ni, Fe, Cu), основанный на восстановлении при нагревании хлоридного или оксидного сырья в условиях ТГС путем последовательной обработки парами кремнийорганической жидкости (на основе метил- или этилгидридсилоксана) и метаном с проведением всех стадий синтеза, включая сушку сырья, в среде метана (осушенного природного газа). Способ приводит к снижению токсичности и материалоемкости процесса и повышению, в среднем, на 50% гидрофобности и химической устойчивости металлических продуктов. Основным

преимуществом технологии является комплексное получение металлической структуры и ее защита в пределах заданного объема на одной технологической установке.

5. Технические и технологические решения, основанные на предложенной обработке исходного металлосодержащего материала электронодонорными реагентами (гидриды N, C, Si и их производные, аммониевые соединения) в температурной области термостабильности последних внедрены с экономическим эффектом на металлургическом предприятии (Кингашское месторождение, Красноярский край) и в компании GMS.

6. Проведённые исследования перспективны для усовершенствования технологий глубокой комплексной переработки при восстановлении природного минерального сырья – никельсодержащих металлосульфидных руд через стадию хлорирования металла, а также оленегорского суперконцентрата на основе магнетита.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Пак, В.Н. Получение и электронная эмиссия планарных структур металлической меди на пористой керамической подложке / В.Н. Пак, Н.А. Лапатин, В.П. Пронин, **Л.А. Ячменова** // Цветные металлы. – 2021. – №5. – С. 55-58. DOI: 10.17580/tsm.2021.05.06 (МБД и СЦ: Scopus, Web of Science).

2. Слободов, А.А. Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования / А.А. Слободов, А.Г. Сырков, **Л.А. Ячменова**, А.Н. Кущенко, Н.Р. Прокопчук, В.С. Кавун // Записки Горного института. – 2019. – Т.239. – С. 550-555. DOI: 10.31897 / PMI.2019.5.550 (МБД и СЦ: Scopus, Web of Science).

3. Сырков, А.Г. Взаимосвязь реакционной способности и гидрофобности поверхностно-модифицированных металлов-наполнителей с трибологическими характеристиками смазок на их основе / А.Г. Сырков, **Л.А. Ячменова**, Е.В. Ремзова // Записки Горного института. – 2013. – Т. 206. – С. 245-248.

4. Сырков, А.Г. Жаростойкость поверхностно-наноструктурированных металлов, полученных методом твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, Л.А. Журенкова, О.А. Дульнева, В.Ф. Туфрикова // Записки Горного института. – 2012. – Т. 196. – С. 381-383.

5. Сырков, А.Г. Два подхода к получению поверхностно-наноструктурированных металлов: твердотельный гидридный синтез и адсорбционное модифицирование / А.Г. Сырков, Л.А. Журенкова, В.Ф. Туфрикова, Пантюшин И.В. // Записки Горного института. – 2012. – Т. 196. – С. 373-376.

6. Журенкова, Л.А. Закономерности изменения водоотталкивающих свойств наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия / Л.А. Журенкова, Т.Г. Вахренева, А.Г. Сырков, В.В. Тарабан // Записки Горного института. – 2010. – Т. 186. – С. 241-244.

7. Сырков, А. Г. Водоотталкивающие свойства наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия / А.Г. Сырков, Д.С. Быстров, Л.А. Журенкова, Т.Г. Вахренева // Цветные металлы. – 2009. – № 2. – С. 79-82.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

8. Yachmenova, L.A. Solid-state hydride synthesis of metals as a perspective way of mineral processing and nanostructured regulation of material properties / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, A.N. Kushchenko, V.V. Tomaev // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. – 2018. – P. 455-461.

Патенты:

9. Патент № 2570599 Российская Федерация, МПК С22В 5/12, В82У 30/00 Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала : № 2014126846/02 : заявл. 01.07.2014 : опубл. 10.12.2015 / Сырков А.Г., Ячменова Л.А., Назарова Е.А., Бажин В.Ю., Коновалов Г.В.; ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». – 10 с. : ил.

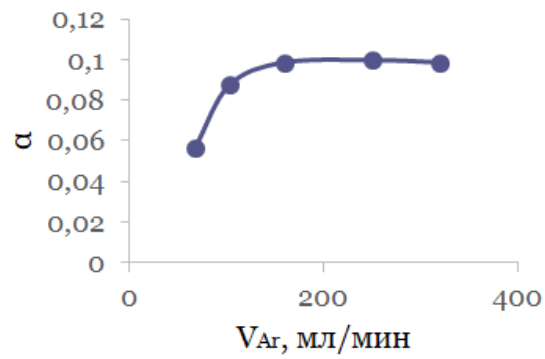


Рисунок 2 – Зависимость степени восстановления дихлорида никеля (фракция 0,6-0,8 мм) от расхода аргона – носителя паров МДХС

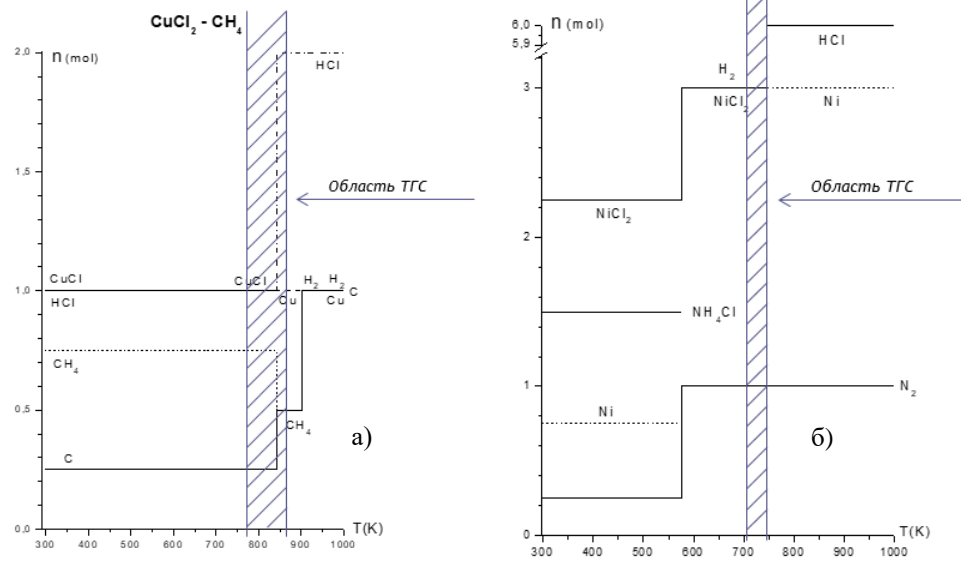


Рисунок 4 – Восстановление: а) $CuCl_2$ в атмосфере CH_4 и б) $NiCl_2$ в атмосфере NH_3 в диапазоне температур 300-1000 К

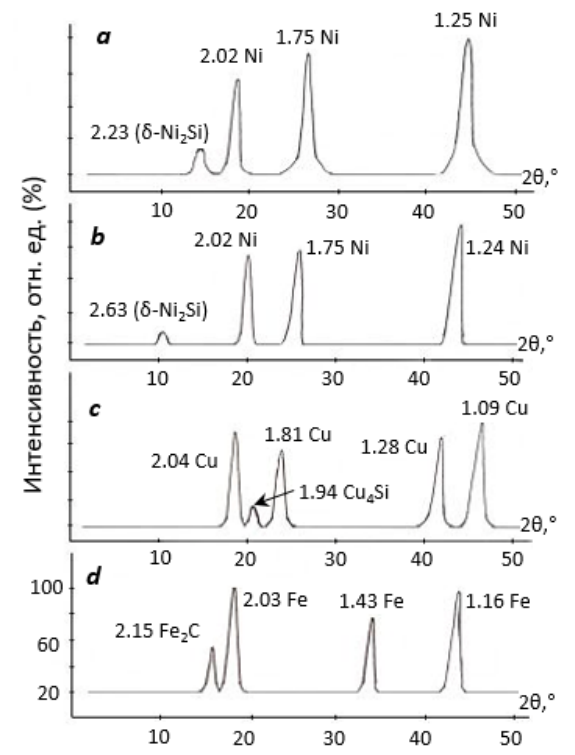


Рисунок 3 – Дифрактограммы твердых продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением металлосодержащего сырья в парах МДХС (340 °С) и метане (600 °С), из: а – хлорида Ni (II); б – оксида Ni (II); с – оксида Cu (II); д – оленегорского суперконцентрата

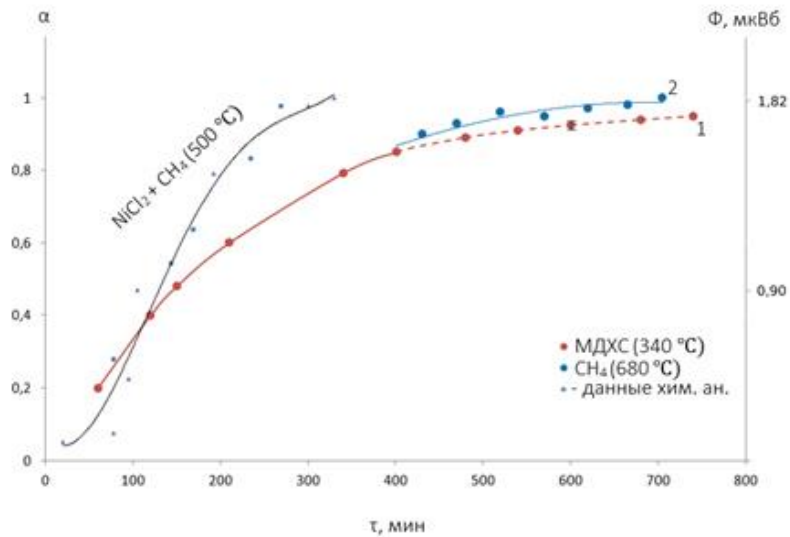


Рисунок 5 – Зависимость α от времени взаимодействия с МДХС и CH_4 при разных температурах ТГС

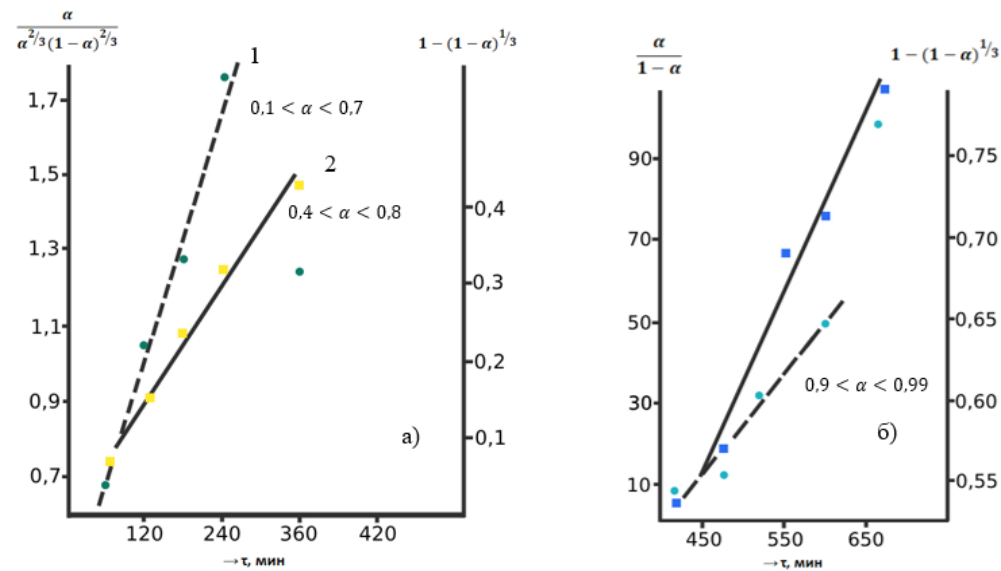


Рисунок 6 – Аппроксимация экспериментальных данных: а) на кр. 1 рисунка 5 уравнением «сжимающейся сферы» (■) и уравнением Рогинского-Шульц (●) – прямая 1; б) относящихся к кр. 2 рисунка 5, уравнениями: $k\tau = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ (●), $k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ (■)

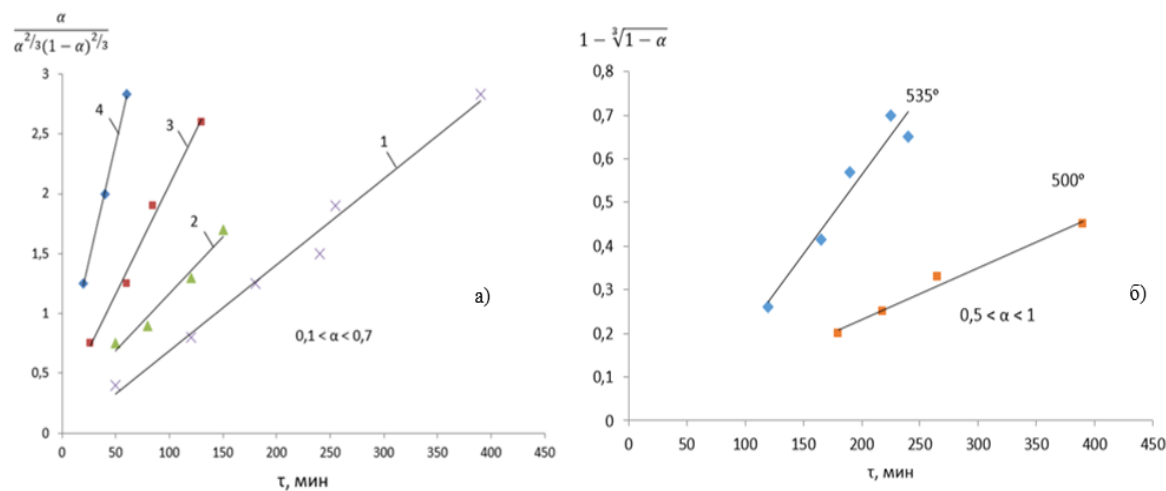


Рисунок 7 – Результаты аппроксимации экспериментальных кинетических данных восстановления до металла: а) уравнением Рогинского-Шульц в линейной форме для реакций: 1 – NiO с CH_4 (500°C), 2 – NiO с CH_4 (535°C), 3 – FeCl_2 с SiH_4 (340°C), 4 – CuCl_2 с NH_3 (450°C); б) уравнением «сжимающейся сферы» в линейной форме для реакции NiO с CH_4

Таблица 2 – Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) меди в метане по данным эксперимента и термодинамического моделирования

Исходные соединения металла	[HCl]/[M]		[CH ₄]/[Cu]	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
CuCl ₂	1	1	1	1

Таблица 3 – Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) дихлоридов меди (Записки Горного института, т. 239, с. 555, 2019) и никеля в аммиаке по данным эксперимента и термодинамического моделирования

Исходные соединения металла	[HCl]/[M]		[M]/[HCl]/[N ₂]	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
CuCl ₂	2:1	2:1	3:6:1	3:6:1
NiCl ₂	2:1	2:1	3:6:1	3:6:1

Таблица 4 – Характеристики* металлических продуктов, полученных при разных режимах**

Образец на основе металла	I. Проведение всех стадий в среде CH ₄ (восстановление в ГКЖ)			II. Восстановление в МДХС в среде Ar			III. Восстановление в ГКЖ в среде Ar		
	Суд, м ² /г	Δтвод/т, %	Ж, мкг/см ²	Суд, м ² /г	Δтвод/т, %	Ж, мкг/см ²	Суд, м ² /г	Δтвод/т, %	Ж, мкг/см ²
Никеля	15	0,42	0,399	11	0,89	0,401	10	0,85	0,398
Железа	3	0,11	0,1	1	0,19	0,101	2	0,2	0,102
Меди	18	0,51	0,3	12	1	0,303	13	0,98	0,301

* Суд – удельная поверхность материала; Δтвод/т – масса сорбированной воды, отнесенная к массе исходной навески, рвод./рс = 0,98 (20 °С); Ж- жаростойкость образца (900 °С, 100 ч);

** **В I-ом** режиме: все стадии осуществляются в среде метана (природного газа); **Во II-ом** происходит восстановление образцов в МДХС в среде аргона; **в режиме III** восстановление в ГКЖ в среде инертного газа (Ar).