

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*На правах рукописи*

**Ячменова Людмила Александровна**



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

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
**А.Г. Сырков**

Санкт-Петербург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ РУДЫ (ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ)</b> .....	14
1.1. Проблемы внедрения современных технологий в металлургическом секторе	17
1.2. Оценка рынка благородных металлов (Ni, Cu, Fe, Al). Обоснование актуальности выбранных металлов для разработки технологий их производства	19
1.3. Получение металлов восстановлением из их соединений	25
1.4. Восстановление оксидов металлов газами	26
1.5. Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов	29
1.6. Проблема стабилизации свойств поверхности металла и их регулирование в процессе твердотельного гидридного синтеза	38
1.7. Адсорбционное модифицирование поверхности металлов	40
1.8. Выводы по главе 1	42
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	44
2.1. Исходные материалы и реагенты	44
2.2. Установка для твердотельного гидридного синтеза	46
2.3. Физические и физико-химические методики исследования металлов	48
2.4. Выводы по главе 2	51
<b>ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА И ПОДГОТОВКИ ТВЕРДОФАЗНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ</b>	53
3.1. Выбор и подготовка твердофазного сырья	53
3.2. Особенности термодинамики ТГС металлов	57
3.3. Особенности кинетики восстановления до металла в условиях ТГС	61
3.4. Выводы по главе 3	65
<b>ГЛАВА 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БАТАРЕЙНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИНЦИПАХ ТГС МЕТАЛЛОВ</b> .....	67
4.1. Получение поверхностно-наноструктурированного металла со связями Si-C на поверхности	67

4.2. Получение батарейных металлов и апробация результатов работы .....	73
4.3. Выводы по главе 4 .....	86
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	88
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	90
<b>СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА</b> .....	105
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> Диплом за разработку «Наноструктурированные защитные покрытия на металлических поверхностях» (Куньшань, КНР, 2016 г.) .....	109
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> Диплом за разработку «Наноструктурированные высокогидрофобные металлы» (Санкт-Петербург, Россия, 2015 г.) .....	110
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> Диплом от Лиги выдающихся изобретателей Тайваня (Нюрнберг, Германия, 2016 г.) .....	111
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г</b> Диплом (Женева, Швейцария, 2017 г.) .....	112
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д</b> Диплом (Севастополь, Россия, 2014 г.) .....	113
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е</b> Диплом за доклад на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, Россия, 2009 г.) .....	114
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж</b> Диплом за доклад на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.) .....	115
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ З</b> Акт внедрения результатов НИР .....	116
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ К</b> Акт внедрения результатов НИР .....	117
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Л</b> Представление научно-технического отчета о выполнении хоздоговора №18017у на Научно-техническом совете Санкт-Петербургского горного университета (15.10.2018) .....	118
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ М</b> Определение удельной поверхности Al в Центре «Химическая сборка новых материалов», СПбГТИ (ТУ) .....	119
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Н</b> Определение удельной поверхности Ni в Центре «Химическая сборка новых материалов», СПбГТИ (ТУ) .....	120
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ О</b> Термодинамические данные для моделирования в системе $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$ .....	121
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ П</b> Дифрактограммы исходного и модифицированного Al-порошка (ПАП-2) .....	122
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Р</b> Паспорт на Алкамон ОС-2 .....	123

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ С Паспорт на ГКЖ-94.....</b>	<b>125</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Т Снимки на просвет на электронном микроскопе металлических продуктов ТГС на основе железа и меди .....</b>	<b>126</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 такие ученые, как Н.С. Курнаков, Д.К. Чернов, Л.И. Леонтьев, 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 электрононасыщенными 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 наплаивание 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.

### **Основные задачи исследования**

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**

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 ( $\alpha$ ) 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 газ-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 Metallургии, 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 (РФЛА), рентгенофотоэлектронную (РФЭ-), инфракрасную (ИК-), EDX-спектроскопии, электронную микроскопию. На отдельных этапах применяли стандартные отраслевые методики. Обработку данных проводили посредством программного обеспечения MathCad и Origin 6.0.

### **Основные защищаемые 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 соотнесением с ранее выполненными исследованиями, широкой апробацией выводов работы, при практической реализации (внедрении) полученных результатов.

#### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты диссертации представлены на конференциях:

1. Международная научно-практическая конференция «Инновационные идеи молодых исследователей» (г. Уфа, 11 мая 2021 г.).
2. Российско-германский сырьевой форум (г. Потсдам, 7-8 ноября 2018 г.).
3. Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2009-2015 гг., 2018 г.).
4. V Международная конференция «Металлургия-Интехэко-2012» (г. Москва, 27-28 марта 2012 г.).
5. Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 2015-2019 гг.).
6. Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» – «Фагран-2008» (г. Воронеж, 6-9 октября 2008 г.).

7. Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 11-15 апреля 2009 г.).

8. Российско-немецкая конференция по физике твердого тела (г. Астрахань, 3-8 июня 2009 г.).

9. Всероссийская конференция «Фагран-2010» (г. Воронеж, 3-8 октября 2010 г.).

10. Межвузовская студенческая конференция «Химия и химическое образование XXI века» (г. Санкт-Петербург, 13-15 апреля 2011 г.).

Разработанная технология получения наноструктурированных высокогидрофобных металлов (защищена патентом РФ № 2570599) отмечена:

– большой золотой медалью и дипломом первой степени на Международной выставке «НИ-ТЕСН-2015» (г. Санкт-Петербург, март 2015 г.);

– золотой медалью на Международной выставке изобретений в Куньшане (КНР, ноябрь 2016 г.);

– медалями и почетными дипломами от Лиги выдающихся изобретателей Тайваня на Международной выставке в Нюрнберге (Германия, октябрь 2016 г.);

– на Международной выставке «Крым НИ-ТЕСН-2014» (г. Севастополь, сентябрь 2014 г.);

– на Международном салоне изобретений в Женеве (Швейцария, март 2017 г.).

**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 в металлургическом секторе Кингашской горнорудной компании и в компании GMS (г. Москва).

**Публикации.** 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.

## **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ РУДЫ (ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ)**

В настоящее время металлургия является одной из самых высокотехнологичных из обрабатывающих отраслей [31, 45, 54] и дальнейшее ее качественное развитие возможно в том числе благодаря внедрению новых способов и технологий производства, позволяющих получать термо- и химически стабильные металлы [27, 38, 102].

В связи с резким возрастанием требований к качеству получаемого металла одной из актуальных является задача сохранения их свойств в ходе последующей эксплуатации, устойчивости к энергетическим и химическим воздействиям.

Для удовлетворения потребностей рынка в конструкционных материалах со специальными свойствами, например, в жаропрочных никелевых сплавах, легких алюминиевых сплавах, позволяющих работать при высоких температурах, коррозионностойких металлах и материалах, устойчивых в условиях агрессивных сред [38, 67, 93], необходима разработка и совершенствование альтернативных способов получения металлов [33, 41, 102, 126].

В научной основе многих металлургических процессов, применяемых в том числе и сегодня для получения металлов с особыми свойствами, лежит физико-химический анализ, разработанный выпускником Горного института - академиком Н.С. Курнаковым [13, 36]. Его идеи и подходы к изучению сложных металлургических систем с помощью физико-химического анализа находят свое развитие в работах школы металлургов Горного института под руководством проф. В.М. Сизякова [5, 98, 100, 113, 123] и в работах других исследователей [72].

Уменьшение размеров структурных элементов получаемых металлов, а именно переход к дисперсным металлам, позволяет оказывать влияние на их химические, физические и механические свойства, а также придавать им

заданные характеристики. Резкое изменение свойств материала возможно при переходе к нанометровым размерам частиц (рисунок 1.1) [40, 60].

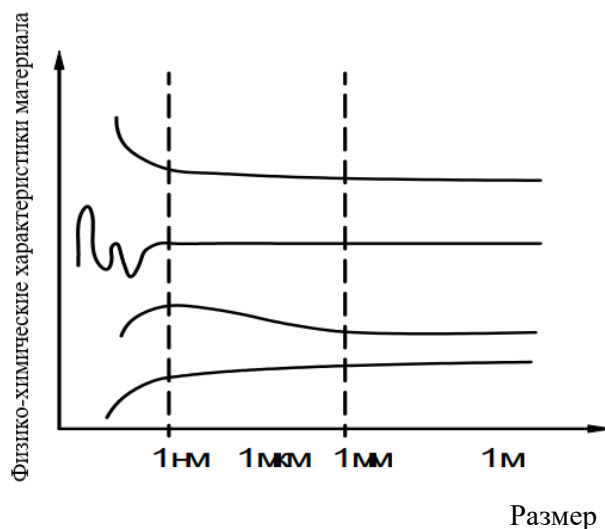


Рисунок 1.1 – Условная зависимость физико-химических свойств материала от характерного размера структуры [40]

При таких размерах возникают радикальные отличия электрических, магнитных, оптических, химических и других свойств от этих свойств, характерных для макроразмеров исследуемого вещества вследствие действия квантово-механических закономерностей [40, 77].

Так, например, для алюминия характерно снижение температуры плавления на  $140^{\circ}\text{C}$  при уменьшении размера частиц до 5 нанометров (рисунок 1.2) [109]. При размерах частиц алюминия порядка десятков нанометров его температура окисления на  $200^{\circ}\text{C}$  меньше, чем в случае микронных размеров ( $500^{\circ}\text{C}$  и  $700^{\circ}\text{C}$  соответственно) [124].

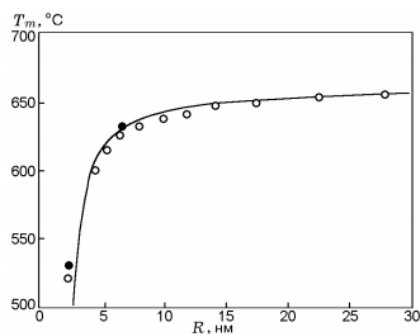


Рисунок 1.2 – Зависимость температуры плавления алюминия от размера его частиц [109]

При уменьшении размеров частиц происходит увеличение доли поверхностных атомов (порядка 50% атомов находится на поверхности при размере частиц 3 нм) и повышение реакционной способности вещества за счет развитой удельной поверхности. Такое явление приводит к формированию атомов, находящихся в поверхностном слое, в особом состоянии [97]. Это и обуславливает резкое наблюдаемое изменение физических и химических свойств материалов – температуры плавления, плотности, удельной теплоемкости, электропроводности, магнитных свойств и других при переходе к нанометровому масштабу.

Применение методов нанотехнологий в металлургии позволяет получать аморфные металлы с уникальными свойствами - высокой механической прочностью, пластичностью и одновременно высокой коррозионной стойкостью, представляющие широкие потенциальные возможности их использования в качестве конструкционных материалов, добавок к смазкам, катализаторов и др. [60].

Мировое сообщество последние годы находится на пороге бурного развития инновационных технологий в области электроэнергетики в рамках развития «зелёных технологий» [105, 114]. В ближайшее время по прогнозам специалистов спрос на металлическое сырьё (Ni, Cu, Al и Fe) для производства батарейных носителей, аккумуляторов, электрокаров будет расти [11, 12].

При анализе зарубежного научного опыта и технологий в области металлургии отчетливо видно, что в перспективе будут активно развиваться такие группы металлических материалов как интерметаллиды, высокотемпературные металлические материалы и сплавы с памятью формы. Что касается прикладного значения разрабатываемых новых технологий в металлургии, то создание на основе никеля особых сплавов, являющихся жаропрочными и жаростойкими, а также дисперсно-упрочненных сплавов, позволит получать многоразовые ракетно-космические системы для отечественной космонавтики [27]. Создание и развитие энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий получения металлов и их переработки также



является актуальным в связи с повышением требований к существующим предприятиям с экологической и экономической точек зрения [93].

Анализ состояния металлургического сектора РФ, включая цветную металлургию, производство и прокат стали, показывает, что в целом на предприятиях наблюдается низкий уровень технологического производства, доминирует четвертый технологический уклад с элементами пятого, что не всегда позволяет получать металлы со стабильно высоким качеством [31]. Для реализации новейших технологий на многих предприятиях металлургии должно быть внедрено современное автоматизированное и цифровое промышленное оборудование, которое в настоящее время есть далеко не на всех производствах [27, 31, 102]. Кроме того, чтобы избежать потери качества металла в процессе его хранения, транспортировки и использования, было бы целесообразно разрабатывать технологии и превентивные меры, чтобы заблаговременно пассивировать металл в идеале, - в процессе его получения, в том числе при восстановлении газами [121].

### **1.1. Проблемы внедрения современных технологий в металлургическом секторе**

Такой экономический сектор промышленности, как черная металлургия, является крупным потребителем энергии (порядка 20% промышленного потребления) и одним из крупнейших источников техногенных выбросов в воздушную атмосферу, в том числе углекислого газа. В этой связи разработка технологий, способствующих совершенствованию процессов получения металлов [67], позволит не только улучшить производственные показатели, но и благоприятно скажется на состоянии окружающей среды.

В связи с планируемым введением в 2023 г. Европейским союзом трансграничного углеродного налога на импортируемую продукцию [105, 114] возникают риски снижения конкурентоспособности отечественной металлопродукции в перспективе, что обуславливает потребность во внедрении в металлургии комплексов полного цикла с применением технологии прямого восстановления железа для снижения эмиссии CO<sub>2</sub>.

К существующим проблемам в металлургии, препятствующим быстрому технологическому развитию этой отрасли можно отнести следующие. Имеющиеся инновационные решения и разработки в области новых технологий очень медленно внедряются на производствах при сохранении низкой финансовой поддержки предприятий со стороны государства и высокого налогообложения [102]. Высокая трудоемкость, материалоемкость и энергоемкость существующих технологий приводят к высоким затратам и зачастую к нерентабельности производств. По данным [38] в 2019 году рост числа обанкротившихся предприятий в металлургическом секторе составил 5,6%. Высокие требования по защите окружающей среды ведут к неспособности предприятий справиться с возникающими финансовыми нагрузками, поскольку требуется строительство дополнительных очистных сооружений и агрегатов.

Для решения обозначенных проблем необходим комплексный подход, включающий в себя с одной стороны большую поддержку со стороны государства, заключающуюся в популяризации новых технологий (а, следовательно, и развитию науки в нашей стране), помощи во внедрении современных наукоемких решений на металлургических предприятиях и в модернизации существующих производств. Необходимы большие инвестиции для проведения обновления производств, которые, как правило, предприятия изыскивают самостоятельно из собственных средств (прибыль, привлечение кредитов, амортизационных отчислений), что значительно тормозит процесс внедрения новых технологий. Необходима также поддержка государства в развитии малых и средних металлургических предприятий. С другой стороны, потребуется большая работа непосредственно самих заводов – обновление производственных фондов в связи с высоким уровнем износа оборудования, в том числе внедрение новых эффективных видов оборудования, открытость к внедрению отечественных разработок, систематическое повышение квалификации сотрудников.

Само по себе внедрение инновационных энерго- и ресурсосберегающих технологий в металлургии позволит решить задачи, стоящие перед ней, как с

экономической точки зрения, так и с экологической. Применение современных технологий позволит существенно сократить затраты на строительство очистных блоков, на оборудование для проведения дополнительных стадий подготовки сырья, существенно упростить технологии производства металлов наряду с повышением их качества и конечной стоимости.

Среди значимых достижений в отрасли производства стали можно отметить рост объемов ее вторичной переработки, снижение удельных расходов энергии на производство 1 т стали, снижение вредных выбросов в атмосферу и водное пространство [38]. К актуальным задачам, стоящим перед металлургией, а также основным тенденциям ее развития со стороны производства можно отнести повышение безопасности, снижение энерго- и материалопотребления, негативного влияния на экологию, внедрение новых технологий; со стороны продукции – получение металла требуемого химического состава с заданной структурой и сохранением свойств в процессе эксплуатации, а также снижение уровня дефектов при производстве [38].

## **1.2. Оценка рынка неблагородных металлов (Ni, Cu, Fe, Al). Обоснование актуальности выбранных металлов для разработки технологий их производства**

Потребности мировой экономики в черных и цветных металлах в абсолютном выражении будут увеличиваться, несмотря на активное развитие инновационных технологий производства новых материалов (рисунок 1.3, таблица 1.1) [33, 126]. Рассмотрим основные перспективы развития рынков неблагородных металлов на ближайшие годы.

Таблица 1.1 – Сравнение уровня производства металлов в 2007 и в 2020 гг., тыс. т [33, 126]

<b>Вид металла</b>	<b>2007 г.</b>	<b>2020 г.</b>
Алюминий	3972	5900
Медь (рафинированная)	949	1240
Никель	274	305

В настоящее время наблюдается тренд в направлении развития «зеленых технологий», подразумевающих улучшение экологической ситуации в мире,

включая снижение вредных выбросов в атмосферу и водные пространства, рекультивацию земли, замену традиционных источников энергии на возобновляемые, снижение влияния техногенного воздействия человеческой деятельности на климат, создание энерго- и ресурсосберегающих технологий [27, 102].

В этой связи последние годы особый интерес у мировых держав вызывают так называемые критические (высокотехнологичные или батарейные) металлы, к которым относятся, помимо редких и редкоземельных металлов также черные и цветные металлы, лежащие в основе высоких технологий и наукоемких отраслей промышленности [11].

В ближайшие годы ожидается сильное увеличение спроса на такие металлы как никель, алюминий, железо и медь (рисунок 1.3), важных для производства батарей, которые все больше будут актуальны для производства аккумуляторов электромобилей, поскольку эксплуатация последних увеличивается с каждым годом и в ближайшие 20 лет по оценкам специалистов достигнет 40 млн [126]. По другим оценкам, к 2060 году спрос на соответствующие металлы может вырасти до 20 Гт в год. В большей степени спрос вырастет на никель (рисунок 1.3).

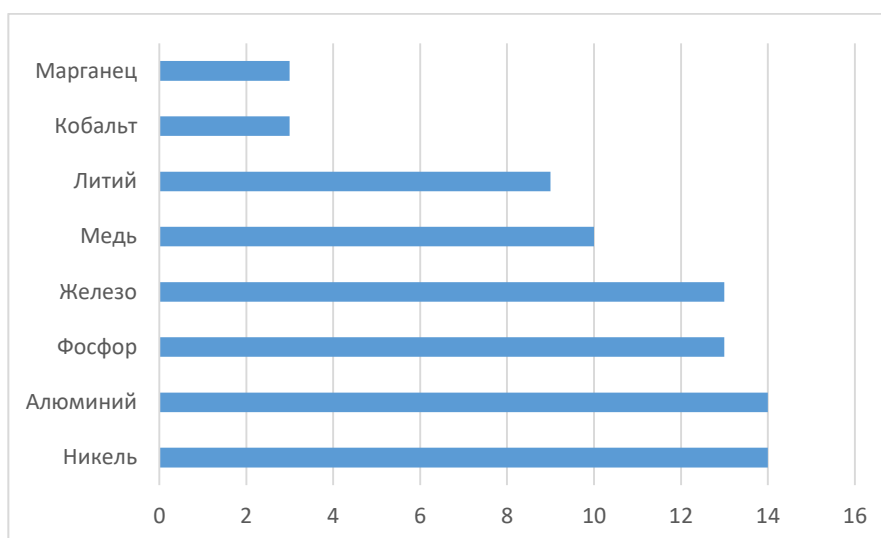


Рисунок 1.3 – Прогнозируемый мировой рост спроса на металлы для аккумуляторно-аккумуляторного сектора промышленности к 2030 г. (возрастание в количестве раз) [126]

В России производство металлов для батарейного сектора представлено в основном в Норильске (здесь располагается седьмая часть мировых запасов никеля) и Мурманске, т.е. сосредоточено в зоне Арктики, где в ближайшие годы планируется создание целого минерально-сырьевого комплекса [12]. Большие перспективы для получения батарейных металлов эксперты также связывают с разработкой Кингашского кобальт-медно-никелевого месторождения (Красноярский край). Проектирование строительства Кингашского горно-металлургического комбината начато весной 2020 г.

### *Производство стали*

Россия занимает третье место в мире по запасам железной руды, из которых на долю разведанных приходится 25 млрд. т. Мировое производство нерафинированной стали в 2019 году достигло 1 868,8 млн. т [126].

Результаты, приведенные в таблице 1.2, показывают стабильный рост производства железа в России методом прямого восстановления с 2012 по 2019 гг. [126].

Таблица 1.2 – Мировое производство железа методом прямого восстановления, млн. т [126]

	2012 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.
Германия	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Швеция	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Страны ЕС	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Россия	5,1	5,3	5,4	5,4	5,8	7,2	7,9	8,0

В 2019 году согласно [126] Россия произвела 71,9 млн. т стали и заняла 5-е место после США в мире по ее производству. Согласно рейтингу лучших мировых производителей стали, составленному World Steel Association [126], такие российские компании как ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (ПАО «НЛМК»), «EVRAZ», ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ПАО «ММК») занимают в нем 21-е, 28-е, 32-е место с показателями по производству стали – 15,61, 13,81 и 12,46 млн. тонн соответственно.

Сталь является полностью пригодной для вторичной переработки, ее свойства остаются неизменными независимо от того, сколько раз она перерабатывалась, она обладает большой прочностью и, по сравнению с другими материалами, требует относительно небольшого количества энергии для производства. В электродуговой печи может быть использована исключительно переработанная сталь, для доменного производства может быть использовано до 30% переработанной стали. Производство инновационных легких сталей (например, используемых для производства автомобилей и зданий) приводит к энерго- и ресурсосбережению. Для производства одной тонны стали сегодня требуется всего 40% энергии, которую тратили в 1960 году [126].

#### *Производство цветных металлов. Никель*

Десятая часть мировых запасов никеля приходится на Россию с основным территориальным сосредоточением в месторождениях Красноярского края. Лидирующее место в мире по производству никеля занимает компания ПАО «ГМК «Норильский никель».

Согласно World Bureau of Metal Statistics (Великобритания) в первом квартале 2020 г. профицит рынка никеля составил 20,1 тыс. т., его производство – 336,2 тыс. т, а мировое потребление – 316,1 тыс. т. Наблюдаемый профицит никеля по прогнозу Wood Mackenzie (Великобритания) сохранится до 2025 г. Темпы роста его потребления будут следующими: в 2027 г. – 450,0 тыс. т, в 2035 г. потребление никеля составит 800,0 тыс. т [33]. Рост спроса на никель высокой чистоты будет происходить в том числе за счет увеличивающегося спроса на аккумуляторы для электромобилей.

#### *Медь*

По добыче меди Россия занимает 7-е место в мире; запасы меди в России оцениваются в 98 млн. т [38]. Рост потребления меди в мире неуклонно растет [33]. Интенсивное развитие таких отраслей потребления меди как производство электромобилей и возобновляемых источников энергии положительно влияет на спрос на медь. Лидирующие позиции в производстве меди в нашей стране

занимают компании ПАО «УГМК», ПАО «Норникель» и АО «Русская медная компания».

В январе – феврале 2020 г. по сравнению с аналогичным периодом 2018 г., по оценкам World Bureau of Metal Statistics (Великобритания), мировой спрос на медь составил 3,75 млн т [33].

Цена на медь выросла по сравнению аналогичным периодом 2020 г. на 34%: 6700 долл. за т против 8963 долл. за т и по прогнозам [33] будет незначительно меняться в течение ближайших 3 лет (рисунок 1.4).

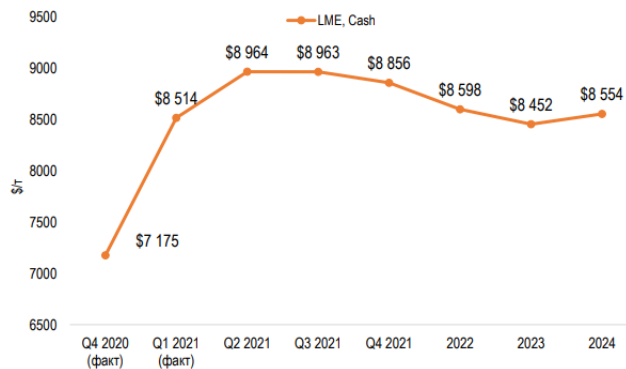


Рисунок 1.4 – Прогнозируемая динамика цен на медь до 2024 г. [33]

В [33] отмечается, что долгосрочный спрос на медь будет складываться из совокупности различных факторов, в том числе степени внедрения инноваций. В настоящий момент (рисунок 1.5) наблюдается преобладание кабельно-проводниковой продукции в структуре потребления меди.

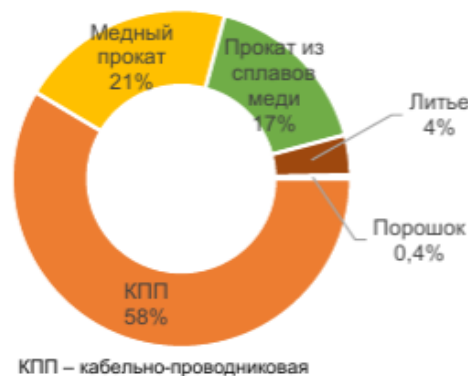


Рисунок 1.5 – Распределение потребления меди в составе продукции [127]

Согласно Shanghai Metals Market (Китай) за первые 11 месяцев 2020 г. рост производства катодной меди составил 3,79% или 8,45 млн. т [33].

На российском рынке в 2020 г. наблюдалось снижение потребления меди на 9% (до 213 тыс. т.); увеличился объем экспорта меди и медной катанки.

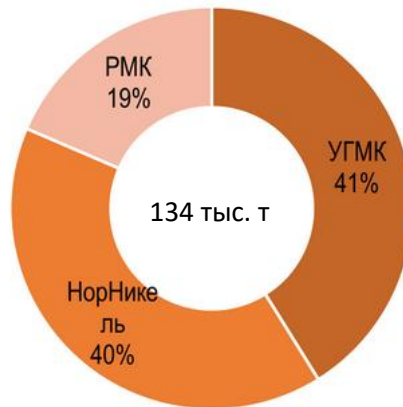


Рисунок 1.6 – Структура производства медных катодов (за 3 месяца 2021 г.)  
[127]

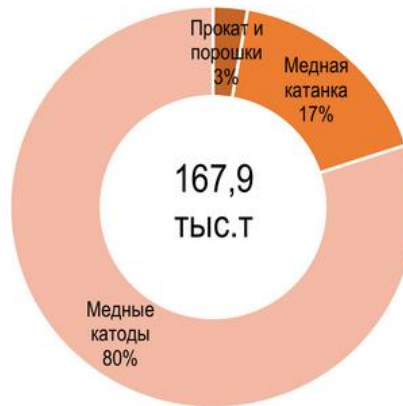


Рисунок 1.7 – Экспорт меди в составе готовой продукции (за 3 месяца 2021 г.)  
[127]

Сведения по меди, приведенные на рисунках 1.6 и 1.7, опираются на данные, которые регулярно публикуются в разделе «Экономика и управление производством» научно-технического и производственного журнала «Цветные металлы», в том числе в обзорах по рынку цветных металлов в номерах 1-5 за 2021 г.

### *Алюминий*

Запасы алюминия в виде бокситов, почти треть из которых расположена на Урале, в России оцениваются в 1,43 млрд. т; по их добыче Россия занимает 8-е место в мире [33]. Одним из крупнейших мировых производителей алюминия и глинозема является компания ОК «Русал».



По данным ФТС РФ [33], экспорт алюминия по сравнению с 2019 г. в 2020 г. снизился на 12,8% (2,0839 млн. т), мировой выпуск алюминия в 2020 г. вырос на 2,3% до 54,186 млн. т.

### 1.3. Получение металлов восстановлением из их соединений

В природе металлы редко встречаются в чистом виде, за исключением благородных металлов, ртути и меди; по своей природе металлы обладают высокой химической активностью и поэтому представлены в земной коре в основном в виде соединений – оксидов, хлоридов, сульфидов и т.д.

Известно, что термическая диссоциация оксидов металлов в атмосфере воздуха практически невозможна из-за высокой прочности химических связей. Как правило, получение металлов и сплавов в металлургии происходит при высоких температурах с применением восстановительных реакций.

Для получения металлов из их оксидов, по первоначальным представлениям, необходим восстановитель – вещество, имеющее большее сродство к кислороду, чем металл. Получение металлического железа из оксида Fe (II) представляет собой простейший пример восстановительной реакции (1.1), протекающей в частности в доменных печах [41, 45, 54]:



По изменению свободной энергии возможно оценить вероятность протекания восстановительной реакции (1.2):

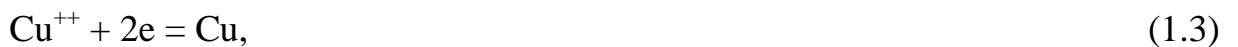


где MO — оксид металла, B — восстановитель, BO – соединение B с кислородом. При постоянных температуре и давлении в случае, если сумма свободных энергий M и BO меньше, чем MO и B ( $\Delta G < 0$ ), происходит образование металла, а реакция протекает слева направо.

Более легко этот процесс происходит в случае, когда металл, являющийся конечным продуктом, находится в виде раствора (таким способом из некоторых особо прочных оксидов получают соответствующие сплавы в ходе восстановительной реакции). При этом происходит уменьшение свободной энергии в процессе растворения. Таким образом, для протекания

восстановительной реакции требуется термодинамический стимул, соответствующие кинетические условия восстановления, определяемые в свою очередь кристаллохимическими превращениями, условиями массопереноса реагентов, например, диффузией, и механизмом химических реакций на границах раздела фаз [41, 101].

Для получения металла требуется подвод необходимого числа электронов к атому или группе атомов. Согласно этому к восстановительным реакциям относится электролиз из солевых расплавов или растворов на катоде (к примеру, меди (1.3)):



где  $e$  – электрон.

К таким процессам, в том числе, относится процесс получения алюминия электролизом из криолитноглиноземного расплава при высоких температурах, а также получение меди из водных растворов  $\text{CuSO}_4$ .

Восстановление металла в металлургии из различных соединений (сульфидов, хлоридов и др.) осуществляется путем передачи от восстановителя необходимого числа электронов. Восстановительные процессы неразрывно связаны с окислительными [38, 102].

Окислительно-восстановительные реакции можно охарактеризовать следующими параметрами:

1. в случае, когда вещества  $M$  и  $B$  при данных условиях (температура, степень дисперсности фаз, состав) обладают одинаковым сродством к кислороду (существует равенство упругости диссоциации их оксидов), окислительно-восстановительная реакция находится в равновесии;

2. если равновесие отсутствует, то эти реакции протекают в направлении образования более прочного оксида;

3. для данного оксида в качестве восстановителя может быть применен такой элемент, сродство у которого к кислороду выше, чем у рассматриваемого металла. Например, восстановителями для оксидов железа могут быть  $C$ ,  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  и др.

Наиболее распространенными восстановителями, применяемыми в металлургии, являются  $H_2$ , CO и твердый углерод (в виде угля или кокса), а также могут использоваться газы,  $CH_4$ . В случае применения углерода восстановительные процессы носят название углетермические или карботермические. Различают процессы косвенного (в случае восстановления с участием CO) и прямого восстановления (в случае восстановления твердым углеродом C) [38, 50, 102].

#### 1.4. Восстановление оксидов металлов газами

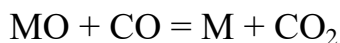
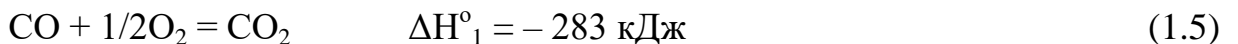
Применение газообразных реагентов для восстановления металлов обладает рядом преимуществ: газы легко проникают в поры, обеспечивают лучшее взаимодействие на наружной и внутренней поверхности кусков, при этом повышается чистота получаемого металла, улучшается экология процесса.

В доменной плавке 60-70% железа восстанавливается косвенным путем, с применением газообразных восстановителей, около 30-40% приходится на восстановление твердым углеродом. Как правило, в качестве газообразных восстановителей применяют CO или  $H_2$ .

*Восстановление монооксидом углерода*



Реакция (1.4) может быть получена суммированием следующих реакций (1.5, 1.6):



и константа равновесия реакции (1.4) равна:

$$K_{1.4} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{(\%CO_2)}{(\%CO)} \quad (1.7)$$

При выполнении следующего условия –  $(\%CO_2)_ф/(\%CO)_ф < K_{1.4}$  (1.7), при  $\Delta G_{1.4} < 0$ , возможно восстановление. Для этого необходимо, чтобы фактическое содержание CO в газовой фазе было больше равновесного содержания CO по

реакции (1.4) (термодинамическая «прочность»  $\text{CO}_2$  превышает «прочность»  $\text{MO}$ ).

Константа равновесия реакции восстановления уменьшается при повышении прочности оксида при данной температуре, при этом процесс восстановления протекает сложнее.

По восстановимости в сравнении с монооксидом железа оксиды (согласно Байкову А.А.) разделяют на 3 группы [41, 101]:

1. *Легковосстановимые.* У таких оксидов прочность меньше чем у оксида Fe (II): « $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и др. Реакции восстановления оксидов этой группы» [101] практически необратимы ( $K_{1.4} \gg 1$ ), являются экзотермическими, состав равновесной газовой фазы приближается к 100 %  $\text{CO}_2$  (для  $\text{NiO}$  на рисунке 1.8).

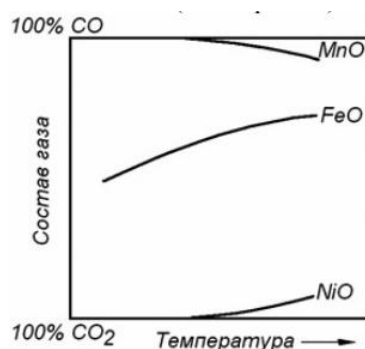


Рисунок 1.8 – Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов различной прочности монооксидом углерода [41, 101]

2. *Равнопрочные* с оксидом Fe (II):  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются обратимыми ( $K_{1.4} \approx 1$ ) имеют незначительный тепловой эффект, в составе равновесной газовой фазы присутствуют  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в соизмеримых количествах ( $\text{FeO}$  на рисунке 1.8) [101]. Поскольку в реальности соотношение  $[\text{Fe}]/[\text{O}]$  не равно 1, корректнее говорить об оксиде Fe (II).

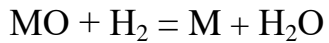
3. *Трудновосстановимые.* Прочность таких оксидов существенно выше, чем у оксида Fe (II):  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и др. Реакции восстановления оксидов этой группы практически необратимы ( $K_{1.4} \ll 1$ ),

являются эндотермическими, а состав равновесной газовой фазы приближается к 100 % CO (MnO на рисунке 1.8) [101].

*Восстановление водородом*



Эта реакция может быть получена суммированием реакций (1.9 и 1.10):



и константа равновесия реакции (1.8) равна:

$$K_{1.8} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)} \quad (1.11)$$

Отметим, что восстановительная способность используемых газов в реакциях восстановления (1.4) и (1.8) одинакова, поскольку при температуре 1083 К (810 °С) CO и H<sub>2</sub> «обладают одинаковым сродством к кислороду. При более высоких температурах лучшим восстановителем является водород, при более низких (ниже 810 °С) – оксид углерода» [45, 54]. Разумеется, все эти классические рассуждения касаются равновесных процессов, не всегда благоприятных с точки зрения воспроизводимости состава получаемых металлических продуктов, возможности восстановления оксидов железа и экологии производства [121].

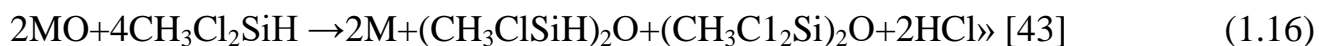
Что касается восстановления метаном, то в реальных условиях проведения восстановления (более 700-800 °С) оно сводится к восстановлению традиционными реагентами (H<sub>2</sub>, CO, C) со всеми присущими им недостатками (см. раздел 1.5).

### **1.5. Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов**

Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов представляет собой метод восстановления твердых соединений металлов (руды) в открытой проточной системе и по заданной программе летучими элементводородными соединениями (Э=N, C, Si) в области термостабильности последних [68, 69, 76, 121]. Процесс восстановления металла сопровождается химическим

взаимодействием поверхности образующегося металла с избытком восстановителя [69]. Методом РФЭ-спектроскопии и химическим анализом подтверждена хемосорбция восстановителя на металле [69, 76, 122].

«В основу метода ТГС положены впервые проведенные (в 1985–1990 гг.) реакции восстановления до металла твердых галогенидов и оксидов (1.12-1.16), которые были запатентованы как способы получения металла (М) и новых дисперсных металлических материалов:



Мономерные молекулы гидридов N, C, Si являются достаточно устойчивыми при температурах, когда термодинамически благоприятно восстановление ими большинства металлов VIII группы, меди и, возможно, цинка (в CH<sub>4</sub>) [69]. Данная термическая устойчивость подтверждается стандартными значениями ΔG и ΔH образования для NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> из элементов (таблица 1.3) [69]. Использование в качестве реагентов H<sub>2</sub>S и PH<sub>3</sub> для восстановления металла нежелательно в виду того, что они могут окисляться до труднолетучих элементарных серы и фосфора и часто термодинамически более выгодным оказывается образование сульфидов и фосфидов металлов, чем их восстановление до элементарного состояния [122].

В начальных исследованиях по ТГС в работе [76] было рассмотрено восстановление металла (из хлоридов и оксидов) различными гидридными реагентами: NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>. В первых опытах в качестве исходного твердого соединения использовался дихлорид никеля, который обладает достаточной термоустойчивостью, стойкостью в парах воды при обезвоживании и низкой летучестью в интервале 400-500 °С.

Таблица 1.3 – Термодинамические характеристики гидридов элементов [69]

№	Гидрид	$\Delta H_f^0, 298,$ кДж/моль	$\Delta G_f^0, 298,$ кДж/моль
1	CH <sub>4</sub>	-74.8	-50.8
2	NH <sub>3</sub>	-46.7	-16.7
3	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50.5	149.0
4	SiH <sub>4</sub>	34.7	57.2
5	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	79.9	126.0

Эксперименты по восстановлению в NH<sub>3</sub> были проведены при температурах 440-460 °С по следующим причинам [69, 76]:

- 1) повышение температуры выше 490 °С приводит к началу возгонки хлорида;
- 2) уменьшение температуры ниже 440 °С ведет к началу и усилению с понижением температуры процесса образования нитрида никеля.

В приведенном выше температурном интервале давление паров NiCl<sub>2</sub>, по данным [94], составляет всего лишь 10<sup>-5</sup> Па. Поэтому получение металлического никеля происходит в результате твердотельного восстановления.

Полученные образцы представляли собой ферромагнитные порошки темно-серого цвета, характерного для металлического продукта. Наличие металлической фазы было подтверждено данными рентгенофазового анализа. В работах [69, 122] приведены дифрактограммы, на которых имеющиеся три пика соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для металлической фазы никеля *d* (1.246; 1.755; 2.03).

В процессе исследований было выявлено, что восстановление до металла безводного NiCl<sub>2</sub> в аммиаке сопровождается увеличением удельной поверхности твердого тела с 10 до 16 м<sup>2</sup>/г. Дальнейший высокотемпературный (1100 °С) отжиг в NH<sub>3</sub> привел к значительному снижению общей и открытой пористости, и увеличению доли микропор никеля, что свидетельствует об уплотнении и агрегации металлических частиц [122, 128].

Важным оказывается и другой факт. Дополнительно проведенные опыты восстановления производным NH<sub>3</sub> – моноэтаноламином (МЭА), показали, что

эффективность восстановления металла зависит не только от химической природы восстановителя и размера его молекулы, но и от размера транспортных пор у исходных твердых материалов [69]. Так, например, не было достигнуто полной металлизации и приемлемой скорости восстановления хлорида никеля в парах моноэтаноламина. Во время проведения эксперимента на желтых частицах галогенида образовывалась плотная корка металлического никеля, которая затрудняла дальнейшую диффузию и реакцию в объеме образца. Однако, этого удалось избежать при восстановлении металла парами МЭА из активного оксида железа, обладающего высокоразвитыми поверхностью и крупными порами ( $>100 \text{ \AA}$ ) [69].

Для предотвращения газофазного разрыва связи Э-Н восстановление оксидов и галогенидов металлов в  $\text{CH}_4$  и в  $\text{NH}_3$  проводили при определенных температурах. При повышении температуры до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и более, в случае метана, например, может происходить науглероживание твердого продукта, а восстановление металла в значительной степени сводится к комбинированному воздействию  $\text{C}_{\text{тв}}$  и  $\text{H}_2$ .

Никель, который обладает наибольшим сродством к электрону, восстанавливается до металла быстрее, чем  $\text{Cu}$  (таблица 1.4), при этом, по относительному уменьшению массы соединения ( $\Delta m/\Delta m_{\text{теор}}$ ), наблюдается близкая к 100% степень восстановления до металла.

Помимо этого, можно отметить, что при восстановлении в метане хлориды металлизуются легче, чем оксиды. Аналогичная закономерность характерна и при восстановлении в водороде [76, 122]. Специально поставленные опыты показали, что увеличение расхода метана выше  $0.5 \text{ л/мин}$  при размере частиц твердой фазы  $0.3\text{-}0.5 \text{ мм}$  практически не сказывается на степени восстановления перечисленных выше соединений металлов [122, 128].

После получения металлического продукта из  $\text{NiO}$  в метане, были построены кинетические зависимости степени восстановления ( $\alpha$ ) до металла (рисунок 1.9 (а)). Кажущаяся энергия активации восстановления составляла порядка  $150 \text{ кДж/моль}$ . Данные кинетические кривые, показывающие



постоянство удельных скоростей на различных ее участках (рисунок 1.9 (а)) и наличие индукционного периода (рисунок 1.9 (б)), дали основания отнести восстановление в  $\text{CH}_4$  к топохимическим процессам.

Таблица 1.4 – Влияние природы металла и вида соединения на продолжительность в  $\text{CH}_4$  ( $V_{\text{CH}_4} = 0.5$  л/мин) [69]

Соединение металла	Время необходимое для полного восстановления металла, ч., при разных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ )					$\Delta m/\Delta m_{\text{теор}}$ , % ( $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}$ )
	500	510	515	520	534	
CuO	-	7	-	5.5	4	99.5
CuCl <sub>2</sub>	6	-	5	-	3	99.8
NiO	8	-	-	-	-	99.6
NiCl <sub>2</sub>	5	-	-	-	-	99.9

Способность восстановления металла из твердых соединений Ni, Cu, Zn, Fe метаном связана с легкостью начальной активации молекулы метана при взаимодействии с поверхностными адсорбционными центрами, то есть с легкостью диссоциативной хемосорбции  $\text{CH}_4$  на том или ином оксиде или галогениде металла [33]. Была выявлена следующая закономерность уменьшения реакционной способности оксидов:  $\text{NiO} > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$  [69, 122].

При осуществлении восстановления безводного дихлорида никеля в моносиlane ( $\text{SiH}_4$ ) был выбран температурный интервал 320-340  $^{\circ}\text{C}$  по следующим причинам:

1) восстановление  $\text{NiCl}_2$ , начинаясь с 200  $^{\circ}\text{C}$ , имеет приемлемую скорость (восстановление навески за несколько часов) выше 300  $^{\circ}\text{C}$ ;

2) выше 400  $^{\circ}\text{C}$  возможен пиролиз  $\text{SiH}_4$  и трудноконтролируемое загрязнение образца элементарным кремнием;

3) выше 340  $^{\circ}\text{C}$  появляется вероятность диссоциативной хемосорбции  $\text{SiH}_4$  на металлическом никеле с выделением водорода [69].

Образование металлической фазы никеля подтверждалось рентгенографически наличием характерных межплоскостных расстояний  $d$  (2.01; 1.77; 1.25). Наличие в дифрактограммах существенно менее интенсивных пиков (в 3-10 раз) с  $d$  (2.81; 2.31; 2.05; 1.88) не позволяет идентифицировать ни одну из известных фаз силицидов никеля [69].

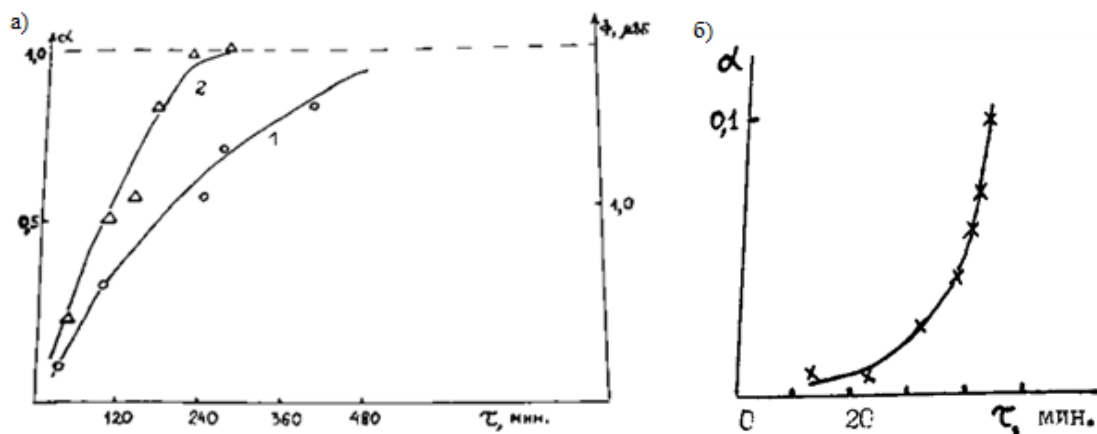


Рисунок 1.9 – (а) Зависимость степени восстановления до металла ( $\alpha$ ) и изменения магнитного потока ( $\Phi$ ) от времени восстановления NiO метаном: 1 – 500 °С, 2 – 535 °С; (б) зависимость степени восстановления от времени на начальном участке взаимодействия NiO и CH<sub>4</sub> (500 °С) [69]

После обработки экспериментальных и расчетных данных был сделан вывод, что полученный твердый продукт является металлическим никелем, который модифицирован с поверхности атомами кремния. Фиксация кремния в твердом продукте связана с изменением соотношения электроотрицательностей после формирования металлической поверхности продукта в ходе гетерогенной реакции. Металлическое состояние никеля, как менее электроотрицательное, чем никель в степени окисления +2 в исходном NiCl<sub>2</sub>, способствует заполнению вакантных орбиталей кремния электронами и усилению взаимодействия никеля с молекулами SiH<sub>4</sub> [69]:



Рисунок 1.10 – Схематичное изображение твердого металлического продукта с хемосорбированными молекулами SiH<sub>4</sub>

При восстановлении оксидов Ni, Cu в моносилане условия, при которых восстанавливаются до металла их галогениды, недостаточны для получения металлического продукта [69, 76].

Данная проблема решается при замене восстановителя на метилдихлорсилан (МДХС), благодаря которому степень восстановления

достигает 99.5%. Основными причинами более эффективного восстановления оксидов парами МДХС являются [122]:

1) худшая адсорбируемость  $\text{SiH}_4$  на оксидных материалах по сравнению с МДХС;

2) возможность образования на поверхности восстанавливаемых в  $\text{SiH}_4$  частиц труднопроницаемой для гидрида кремнийоксидной пленки;

3) возможность промежуточного хлорирования оксида в МДХС, облегчающего восстановление до металла кремнийгидридами, так как  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  может совмещать в себе хлорирующую и восстанавливающую функцию [69].

Полученные кинетические кривые металлизации  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NiO}$  показывают, что начальная стадия восстановления  $\text{NiO}$  идет медленнее, чем у  $\text{NiCl}_2$  (рисунок 1.12) но затем скорости процессов выравниваются. Было установлено, что восстановление оксидов и галогенидов в парах МДХС сопровождается фиксацией кремния в металлическом продукте, количественно – в пределах монослоя  $\text{Si}$  на металле.

Следует обратить внимание, что во всех предыдущих работах А.Г. Сыркова и сотр. получение металлической фазы никеля, меди, железа, цинка по реакциям ТГС (1.12) – (1.16) строго доказывалось рентгенофазовым анализом, дополнительно подтверждалось химическим анализом, ферромагнетизмом  $\text{Ni}$ -образцов, что количественно отслеживалось по изменению магнитного потока в реакторе *in situ* [69, 76, 122].

Восстановление до металла сопровождалось, по данным РФЭ-, ИК-спектроскопии и химического анализа, хемосорбцией восстановителя (или одного из продуктов его окисления)  $\text{RH}$  на металлической поверхности в субмонослойном количестве по схеме (1.17) [69, 121, 122]:



где  $M_s$  – поверхностный атом металла.

Проведение ТГС, как следует из определения этого метода синтеза, целесообразно в области температур, не приводящих к термодеструкции молекулы  $\text{RH}_x$  в газовой фазе (таблица 1.5) [69]. Это условие обеспечивает

получение тонколегированных в поверхностном слое металлических продуктов из твердых соединений (из оксидов или галогенидов), которое не сопровождается побочными процессами карбидизации, силицирования, нитрирования.

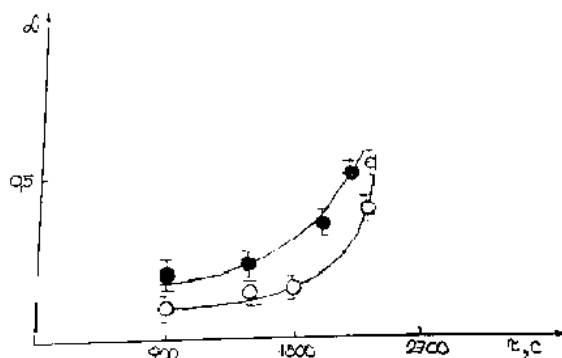


Рисунок 1.11 – Изменение во времени степени восстановления никеля парами МДХС (○-NiO, ●- NiCl<sub>2</sub>) [69]

Возможность и интенсивность восстановления металла в значительной мере обусловлена способностью элементгидрида к диссоциативной хемосорбции. Чем легче происходит диссоциация восстановителя на твердой поверхности, тем, как правило, ниже температура начала восстановления до металла и глубже идет металлизация исходного хлорида или оксида. Так, например, температура начала образования металлической фазы из  $\text{NiCl}_2$  уменьшается в зависимости от вида восстановителя в ряду:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  [69, 122].

Другая закономерность заключается в том, что одновременно с восстановлением до металла исходных соединений Ni, Cu, Fe гидридным реагентом происходит фиксация последнего в составе твердого продукта в количестве, близком по порядку величины к монослойной адсорбции. Данные, приведенные в работе [69], свидетельствуют о химической природе взаимодействия элементгидрида с восстановленным металлом в поверхностном слое. Гетерогенный характер процесса определяет его чувствительность к хемосорбции восстановителя [76] и подтверждается в том числе и наличием признаков, характерных для топохимического процесса, на кривых

восстановления  $\alpha = f(\tau)$  при нагревании  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{CuCl}_2$  в аммиаке и  $\text{FeCl}_2$  в моносилане,  $\text{NiO}$  и  $\text{NiCl}_2$  в парах МДХС в условиях ТГС [69, 76].

Таблица 1.5 – Температурные интервалы восстановления Ni, Cu, Fe до металла в ТГС и термическая устойчивость исходных гидридных реагентов RH [69]

RH	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{SiH}_4, \text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
Температура проведения ТГС, °С	500-535	440-460	320-340
Температура, необходимая для разрушения связи Э-Н в газовой фазе, °С	700	600	450

Среди базовых принципов ТГС, помимо термостабильности исходных гидридов, другим важнейшим принципом является проведение синтеза в открытой проточной системе. Согласно работам В.Б. Алесковского и его школы [2], это должно обеспечить необратимость химических превращений, а также воспроизводимость структуры и свойств металлических продуктов.

Важной особенностью ТГС и полученных дисперсных металлов является то, что, варьируя природу восстановителя, возможно направленное регулирование коррозионной устойчивости и жаростойкости получаемого материала, величины его удельной поверхности, гидрофильно-липофильных свойств металлических продуктов, энергии связи электронов характеристического (РФЭС) уровня атомов металла в поверхностном слое (а значит и его «окисленности») [43, 56, 88, 122].

Таким образом, восстановление хлоридного или оксидного сырья в условиях ТГС представляет интерес для металлургии. При восстановлении в среде  $\text{NH}_3$  или  $\text{CH}_4$  содержание соответственно азота или углерода находится на уровне 0,5-0,6 мас.%, то есть получается достаточно чистый металл (никель, медь) с регулируемыми поверхностными свойствами. При восстановлении в парах метилдихлорсилана на поверхности металла хемосорбируются молекулы со связью Si-C в структуре и достаточно реакционно-способными Si-H и Si-Cl-связями. Это открывает перспективу, оставаясь в рамках идеологии ТГС (см. раздел 1.6), удалить агрессивные примеси хлора из поверхностного слоя и

сформировать на металле защитные нанопленки, получив металлический продукт с особыми свойствами.

В предыдущих работах по ТГС мало внимания уделялось обоснованию подготовки сырья, термодинамике и кинетике синтеза, что может служить серьезной предпосылкой для задач данного диссертационного исследования.

### **1.6. Проблема стабилизации свойств поверхности металла и их регулирование в процессе твердотельного гидридного синтеза**

На скорость и характер процесса коррозии металлов влияют факторы, связанные с природой металла, его составом, структурой, состоянием поверхности, напряжениями в металле [62].

Термодинамически устойчивый металл не корродирует. Хотя между коррозионной стойкостью металлов, которая характеризуется скоростью протекания термодинамически возможных электрохимических коррозионных процессов, и их термодинамическими характеристиками и наблюдается некоторое соответствие, однако между ними нет простой однозначной зависимости. Металл, нестойкий в одних условиях, в других условиях часто оказывается стойким [62].

Так, термодинамически весьма неустойчивые Ti, Al и Mg в ряде сред коррозионностойки благодаря наступлению пассивности.

Для повышения химической стойкости металла в агрессивной среде применяют следующие методы изоляции его поверхности [39]:

1) покрытие поверхности металла слоем вещества неметаллической природы, которое является инертным по отношению к металлу и агрессивной среде, представляет собой непористую структуру, имеет высокую адгезию к металлу (защитные покрытия – краски, лаки);

2) обработка металла специальными окислителями для формирования слоя малорастворимых продуктов коррозии на поверхности металла, блокирующих его активные центры (например, образование на поверхности изделий из алюминиевых сплавов оксида алюминия);

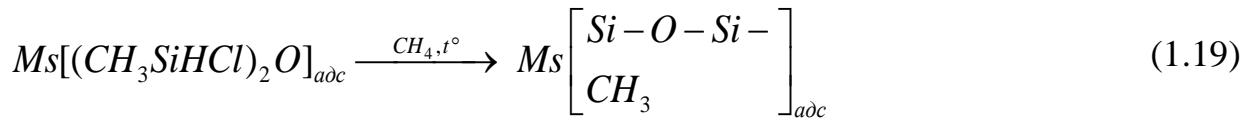
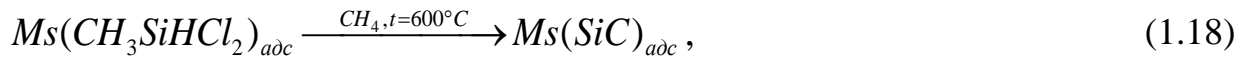
3) нанесение различными методами (гальваническим, плакированием и др.) на малостойкий металл тонкого слоя другого металла, обладающего большей стойкостью к коррозии в данной среде. Например, нанесение на сталь, находящуюся во влажном воздухе, слоя хрома, никеля или цинка;

4) перевод металла из активного в так называемое пассивное состояние (пассивация) в определенных условиях взаимодействия с агрессивной средой, вследствие чего скорость его окисления в данной среде существенно снижается [48].

Первой стадией образования оксидов при окислении металла, как правило, считают хемосорбцию кислорода на металлах. Процесс последующего окисления металла зависит от сохранения чистоты поверхности или нанесения на его поверхность защитной пленки, способной затормозить процесс последующего окисления [39, 62].

Твердотельный гидридный синтез является перспективным способом термохимической стабилизации поверхности металла. В процессе восстановления металлов в ходе твердотельного гидридного синтеза образуется дисперсный металл с развитой удельной поверхностью и одновременно происходит модификация поверхности металла за счет хемосорбции молекул восстановителя, которые могут защищать металл.

В работах А.Г. Сыркова и сотр. [69, 121, 122] разработаны режимы проведения ТГС для получения химически стойких дисперсных металлов (Ni, Fe, Cu). Одним из таких режимов является последовательное восстановление исходного оксида или дихлорида металла сначала в парах металдихлорсилана, а затем – метаном или очищенным природным газом [121]. При восстановлении соединений никеля в парах МДХС формируется черный ферромагнитный порошок никеля, содержащий на поверхности метилдихлорсилан. При последующей обработке метаном происходит образование тончайшей – не более 5 нм по толщине (по оценкам РФЭ-спектроскопии и др. методов [122]) – защитной кремнийкарбидной пленки (при восстановлении из хлорида металла) или метил- и карбосилоксановой пленки соответственно на металлической поверхности (схемы 1.18 и 1.19 соответственно):



где  $(SiC)_{адс}$  – кремнийкарбидная группа, адсорбированная на поверхности металла. Защитная нанопленка, образующаяся по схеме (1.18) на металле (ее состав охарактеризован комплексом инструментальных методов [121]), представляет по своему строению, по существу, поверхностный органосилоксан с хорошей адгезией пленки к металлу.

Такая программа синтеза обладает рядом недостатков с точки зрения экологии. В ходе восстановления на обеих стадиях образуется HCl, который необходимо улавливать или возвращать в производственный цикл. На воздухе МДХС гидролизуется с выделением HCl, может вызывать коррозию металлов в присутствии влаги.

Замена МДХС на малотоксичный восстановитель – пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) позволила устранить данный недостаток [70, 71].

Другой недостаток, на который мы обратили внимание, приступая к работе над диссертацией, состоял в том, что в качестве инертной среды при сушке исходного металлосодержащего сырья и далее как газ-носитель наши предшественники (Вейсова, Махова, Пантюшин и др.) применяли довольно дорогой газ – аргон или азот [9, 48]. Поэтому актуальной представляется задача, не нарушая идеологии ТГС, предложить и испытать приемлемую и недорогую газовую среду для сушки твердофазного сырья и доставки паров ГКЖ к сетке реактора.

### 1.7. Адсорбционное модифицирование поверхности металлов

Возможность совмещения во времени и пространстве процессов восстановления металла и его модифицирования при осуществлении ТГС является большим достоинством этого метода синтеза. Проведение перечисленных процессов на одной установке делает ТГС экономически целесообразным. Более



того, наличие свежей, только что появившейся металлической поверхности в ходе ТГС способствует формированию прочных химических связей между металлом и нанесенной пленкой, состоящей из адсорбированных молекул-восстановителей (схема 1.18) или фрагментов их молекул (схема 1.19). Но на практике получать металлы с особыми свойствами есть потребность и в случаях, когда мы физически не можем применить ТГС в полном объеме. Например, надо повысить водостойкость и снизить скорость коррозии алюминия, который не восстановить в условиях ТГС. Другая задача вполне типична для батарейных металлов. Допустим, имеются весьма габаритные листы катодных никеля или меди, для которых, с учетом предстоящих условий транспортировки или эксплуатации требуется повысить устойчивость во влажном воздухе с агрессивными примесями хлорида натрия. Подобная проблема может возникнуть и для дисперсных никеля и меди – перспективных компонентов для изготовления холодных катодов [10]. Уже имеющиеся технические решения в этой области связаны с созданием защитных пленок толщиной 5-30 нм, как правило, на основе оксидов алюминия и бериллия путем дозированного окисления при нагревании.

Есть иной путь, не требующий нагревания – адсорбция на металле четвертичных аммониевых соединений [1, 49, 53]. На металлы в защитных целях аммониевые соединения наносили разные авторы [6, 7, 9]. Отличие работ, выполненных в СПбГУ под руководством А.Г. Сыркова, состоит в следующем. Во-первых, в СПбГУ отказались от весьма экзотических и недешевых четвертичных солей пиридиния, используемых в работах [6, 7]. Во-вторых, отказались от применения алкилтриметиламмонийхлорида (АТМАХ), используемого для ингибирования коррозии черных металлов в кислой среде [49, 53], т.к. АТМАХ содержит агрессивные примеси хлора. В-третьих, сделали ставку на отечественные катионные препараты Триамон и Алкамон, у которых в неорганическом анионе содержатся сульфатные или сульфитные группы. Главное же, удалось, комбинируя обработку металла разноразмерными молекулами аммониевых соединений добиться существенного повышения водостойкости поверхности металла,

антифрикционных свойств и стойкости металла к коррозии в техногенной атмосфере горно-химического предприятия [21, 79, 81].

В таблице 1.6 приведены данные, показывающие, как связаны между собой энергия связи характеристического уровня N1s азота в нанесенном ПАВ с коррозионной стойкостью металла в атмосфере соляного рудника РУП ПО «Беларуськалий» [81], антифрикционным эффектом и скоростью сорбции воды поверхностью металла.

Таблица 1.6 – Сравнительные характеристики исходной стали 3 (Ст) и образцов стали 3, модифицированных Алкамоном (А) и/или Триамоном (Т) [79]

Образец	Ст	Ст/(А+Т)	Ст/А	Ст/Т	Ст/АТМАХ
Есв. N1s, эВ (РФЭС)	–	404,2	402,4	402,1	402,3
Антифрикционный эффект Ст в 0,01% водном растворе ПАВ, отн. ед	–	1,00	0,25	0,20	0,23
Скорость поглощения паров воды, г/(м <sup>2</sup> ·ч) при Р/Р <sub>0</sub> =0,97	0,051	0,0010	0,0026	0,0048	0,0031
Величина коррозии (Δm/m) в соляных рудниках (196 сут.), %	1,85	0,87	1,16	1,15	1,22

### 1.8. Выводы по главе 1

Таким образом, анализ литературы по теме исследования показывает перспективность развития ТГС для получения металлов с особыми свойствами, необходимыми для батарейных металлов и других приложений металлических продуктов ТГС (катализ, сорбция, добавки к смазкам и покрытиям). Недостаточно изучены вопросы, связанные с технологическими операциями подготовки сырья, научным обоснованием режимов сушки сырья. Для совершенствования технологии ТГС требуются дополнительные исследования кинетики процессов, включая их описание в рамках моделей для топохимических процессов. В термодинамических расчетах необходимо учесть неравновесность процессов ТГС, возможно, с применением современных методов термодинамического моделирования. В связи с перспективами Кингашского месторождения (Красноярский край) требуют развития не только

технологии прямого получения металлов, но и методы защиты и пассивации промышленно выпускаемых катодных никеля и меди, карбонильного никеля, железа, стали и дисперсного алюминия.

## ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исходные материалы и реагенты

Объектом для изучения в данном исследовании является технология получения металлических продуктов ( $M = Ni, Fe, Cu$  и др.) с применением гидридных восстановителей-модификаторов.

Предмет исследования – разработка технических и технологических решений получения металлов с особыми свойствами в энерго- и ресурсосберегающих процессах с использованием гидридных реагентов.

В качестве исходного твердофазного сырья для твердотельного гидридного синтеза использовали хлориды и оксиды  $Ni, Cu, Fe$  квалификации не ниже «х.ч.» и Fe-содержащий Оленегорский суперконцентрат (ОСК).  $NiCl_2$  и  $CuCl_2$  получали из товарных форм ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) путем сушки в инертной газовой среде.

Проверка качества хлоридов и оксидов реактивной чистоты с помощью рентгенофлуоресцентного анализа показала, что содержание посторонних примесей не превышает 0,01-0,02 мас. %. Железооксидное сырье – Оленегорский суперконцентрат – близко по составу к  $Fe_3O_4$  (99,5%).

ОСК – продукт обогащения магнетитового концентрата, производимый на Оленегорском горно-обогатительном комбинате, близкий по составу к  $Fe_3O_4$  (99,5%) [69]. ОСК – тонкодисперсный порошок черного цвета. Легко поддается измельчению до частиц размером 30 мкм и ниже.  $S_{уд}$  составляет около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание влаги в ОСК, как правило, не превышает 1 мас. %. ОСК используют для получения железных порошков практически всех марок по ГОСТу 9849-74.

Для проведения экспериментальных исследований применяли также порошок алюминия ПАП-2, никель карбонильный ПНК-УТЗ; стальные пластины (сталь 3), катодные никель и медь (Норникель).

В качестве газов-восстановителей применяли аммиак и метан из баллонов, специально очищенный природный газ, пары метилдихлорсилана и ГКЖ-94. Пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов - ГКЖ-94 (ГКЖ) (ГОСТ 10834-76), использовали

восстановитель-модификатор на первой стадии восстановления металлосодержащего сырья; структурное звено  $\text{RSiH}$ , где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ; формула (1.20):



где  $n = 10-15$ .

ГКЖ-94 (жидкость гидрофобизирующая) – представляет из себя олигомер этилгидридсилоксана, наносилась ранее из растворов и применяется в качестве гидрофобизатора различных материалов и изделий [96]. При 20-25 °С представляет собой бесцветную или слабожелтую жидкость без механических примесей. Массовая доля свободного водорода 1,3-1,42%. Вязкость кинематическая при 20 °С составляет 50-165 сСт. Растворимость в воде при 20-25 °С - нерастворим. Температура вспышки – 75 °С, температура самовоспламенения – 280 °С.

Для гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости характерны следующие особенности: наблюдается высокая поверхностная энергия у силоксановой цепочки, межмолекулярное взаимодействие очень сильно, сильная адсорбция и высокая реакционная способность; для углеводородных радикалов характерны низкая поверхностная энергия и слабое межмолекулярное взаимодействие, инертность, гидрофобность.

Обратим внимание, что метан и аргон из баллонов, природный газ, используемые в синтезе, проходили тщательную сушку и очистку от микропримесей кислорода. Помимо стандартных химических осушителей (прокаленный силикагель,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , нанесенный на стеклянную насадку), на завершающем этапе сушки названные газы пропускали через низкотемпературную (-160 °С) цеолитовую ловушку, опущенную в замерзшую баню из н-пентана, орошаемую жидким азотом. Очистку от кислорода

проводили, пропуская газ через колонку с активированной медью (200 °С), нанесенной на силикагель [18, 42].

## 2.2. Установка для твердотельного гидридного синтеза

Взаимодействие оксидов и галогенидов металла с элементогибридами осуществляли на установке проточного типа – проточном реакторе (рисунок 2.1). Такая конструкция установки позволяет работать как с парами летучих, так и труднолетучих веществ в потоке очищенного газа. Выбор проведения синтеза и взаимодействия реагентов в условиях атмосферного давления в тщательно осушенной от кислорода среде обусловлен следующими причинами:

1. необходимостью создания условий непрерывного подвода реагентов, удаления их избытка и газообразных продуктов реакции для наиболее эффективного протекания реакции газообразного восстановления с твердыми соединениями металлов;

2. необходимостью фиксации полного удаления газообразных продуктов реакции и избытка восстановителя из реакционной зоны.

Основными частями установки являются:

1 – система очистки и осушки газа метана;

2 – реактор;

3 – термопара;

4 – система улавливания избытка восстановителя и газообразных продуктов реакции.

Реактор представляет собой кварцевую трубку с сеткой, на которую помещается исходный порошок соединения металла. Реактор имеет металлическую обмотку, к которой подводится стабилизированное напряжение для подогрева. Температура измеряется с помощью термопар и поддерживается постоянной на заданном уровне согласно стадии синтеза (погрешность 5 °С).

Исходное твердое соединение металла, применяемое для восстановления – хлорид или оксид металла, - сначала подвергают осушке при нагревании до 320-400 °С в среде очищенного инертного газа (Ar, N<sub>2</sub> и др.) до достижения образцом постоянной массы. Далее, после проведения осушки, в этот же

реактор с находящейся высушенной навеской подают пары МДХС или гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости, в зависимости от температуры восстановления, в диапазоне 1 - 1,5 ч. После этого подачу ГКЖ (МДХС) отключают и образец выдерживается при нагревании в токе очищенного природного газа до фиксации отсутствия кремния на выходе из реактора. Заключительная стадия представляет собой отжиг образца в среде природного газа при температурах 500-600 °С до полной деструкции в адсорбированном поверхностном слое связей Si-H.

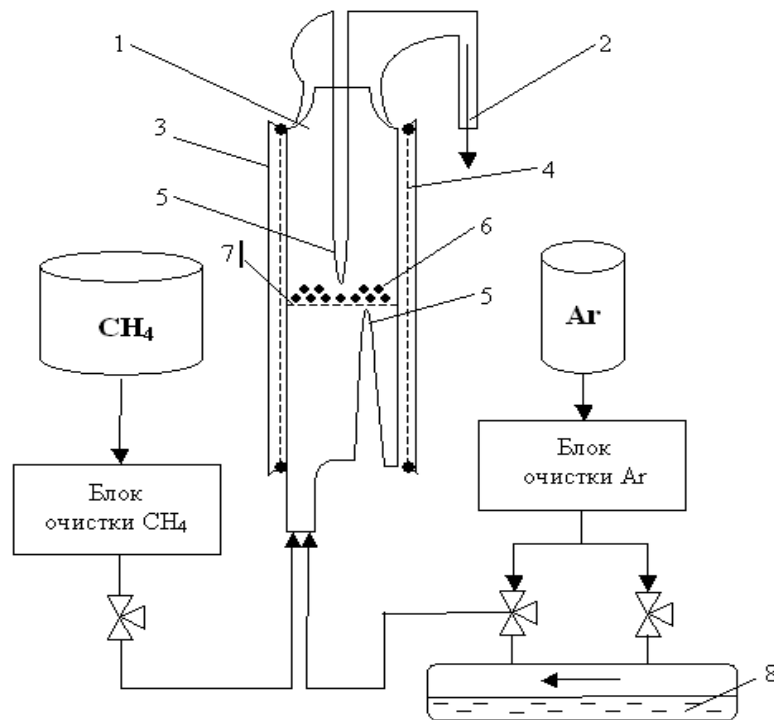


Рисунок 2.1 – Установка для твердотельного синтеза с реактором проточного типа: 1– реактор, 2 – поток отходящих газов, 3 – теплоизоляционный кожух, 4 – нагревательный элемент, 5 – термопара, 6 – образец (металл или хлорид металла), 7 – сетка, 8 – восстановитель-модификатор (ГКЖ) [69]

Для синтеза укрупненных партий металлического продукта (до 1 кг) применяли пилотную установку, изготовленную из нержавеющей стали (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Реактор для синтеза укрупненных партий металлических продуктов

Методики и установка для нанесения аммониевых соединений (Алкамона и Триамона) подробно описаны в работах [43, 56].

### **2.3. Физические и физико-химические методики исследования металлов**

1. Рентгенофлуоресцентный анализ содержания металла, кремния, хлора.

Независимо процентное содержание металла, кремния и хлора в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА).

В основе РФЛА лежат следующие принципы: в ходе бомбардировки твердого образца электронами высоких энергий регистрируют спектр испускания рентгеновских лучей. По положению отдельных линий в спектре судят о присутствии того или иного элемента, а по их интенсивности – о количестве присутствующих элементов. Спектры снимались на установке Tracor X-Ray без фильтра в вакууме. Напряжение 10 кВ, время – 100 с.

Определение процентного содержания металлической фазы.

Определение проводили количественным рентгенофазовым анализом с помощью метода внутреннего стандарта. Главный принцип метода состоит в том, что отношение интенсивностей дифракционных линий любых двух фаз пропорционально их содержанию и не зависит от присутствия других. В исследуемую пробу добавляется известное постоянное количество стандартной фазы (20%) и путем сопоставления интенсивностей максимума стандарта и исследуемой фазы определяется концентрация последней. Данным методом определены процентные содержания металлической фазы образцов, полученных



на основе Ni, Cu и Fe. Дифрактограммы металлических продуктов снимали на приборе ДРФ20.

2. Контроль полноты восстановления до металла в ходе синтеза по изменению магнитного потока системы.

Методика основана на том, что полученные методом ТГС образцы на основе никеля содержат в своем составе не менее 95-97% металлической фазы, обладающей ферромагнитными свойствами в отличие от исходных соединений никеля. Поэтому по увеличению магнитного потока в ходе восстановления можно судить о степени восстановления исходного образца. Измерение магнитного потока производилось с помощью микровеберметра Ф5050 [43, 56, 69]. Степень восстановления до металла определяли по калибровочному графику зависимости степени восстановления от величины магнитного потока в мкВб.

3. Измерение удельной поверхности и пористости образцов.

Определение полной удельной поверхности образцов проводили с помощью многоточечного метода БЭТ [18], пористость образцов измеряли методом ртутной порометрии. Условия применения метода БЭТ: адсорбат – азот, атмосферное давление. Помимо удельной поверхности (см. Приложение М и Н в конце диссертации) определяли удельный объем монослоя, константу БЭТ. Измерения проведены на кафедре химической нанотехнологии материалов электронной техники СПбГТИ (ТУ).

4. Метод электронной микроскопии и EDX-спектроскопия.

Морфологию образцов исследовали на сканирующих электронных микроскопах в Центре коллективного пользования СПГУ и за пределами СПГУ. В частности, - на микроскопе «Nanolab» в Университете г. Лейпцига (Германия) и Carl Zeiss Merlin в НИУ ИТМО (Санкт-Петербург). В последнем случае угол между плоскостью исследуемого образца и пучком электронов составлял 70°. Для количественного анализа состава поверхности образцов применяли аналитическую приставку EDAS/TSL. Энергодисперсионный анализ проводили в режимах 6 и 20 кВ.

5. Определение водостойкости, коррозионной стойкости и жаростойкости металлических продуктов.

О водостойкости образцов судили гравиметрически эксикаторным методом, помещая образец на сетку эксикатора над насыщенными парами воды. Факт адсорбции воды подтверждали методом РФЭ-спектроскопии по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика  $O1s$  с энергией связи  $532,5 \pm 0,1$  эВ, характерной для воды, адсорбированной на металле [96]. Кроме того, о стойкости образцов к статическому воздействию воды судили, помещая образец в дистиллированную, согласно ГОСТ 9.403. По этому ГОСТу определяют также стойкость к статическому действию 3% раствора хлорида натрия. В процессе испытаний следят, когда происходит изменение массы образца и его внешнего вида (под микроскопом) [55]. Стойкость измеряют в сутках, отвечающих периоду постоянства массы и внешнего вида.

Жаростойкость образцов определяли гравиметрически, помещая в печь со свободным доступом воздуха на 100 ч и при  $900^\circ\text{C}$  [26, 43, 56]. Таким образом, испытывали наиболее стойкие к высокотемпературному окислению образцы на основе Ni, Fe, Cu с Si-C-группами в поверхностном слое. Для менее стойких время сокращали до 5 мин. [43, 48, 62].

6. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭ-спектроскопия, РФЭС, XPS).

Энергии связи электронов атомов и соотношение атомов разного вида в поверхностном слое определяли методом РФЭС. Теоретическая основа метода – уравнение фотоэффекта Эйнштейна, согласно которому энергия падающего фотона равна сумме энергии связи вылетающего электрона (работе выхода) и его кинетической энергии. Средняя глубина информационного слоя при анализе 1-3 нм, но, как правило, не превышает 5 нм. Максимальная чувствительность  $10^{-14}$  г ( $10^{-3}$  ат.%,  $10^8$  атомов); разрешающая способность в плоскости поверхности  $10^3$  мкм (на тонких фольгах до 1 мкм); погрешность в определении состава колеблется в интервале от 5 до 20% [4, 28, 44]. Лицензированная программа Origin 6.0 применялась для представления спектров. Реперные пики при

калибровке аналитической шкалы прибора отвечали энергиям связи электронов  $C1s$  (285,0 эВ) или  $O1s$  (533,6 эВ). Отнесение пиков проводили, используя сайт <http://srdata.nist.gov> и известные справочники [44, 112]. Измерения РФЭ-спектров проводили на приборе Escalab 220 iX1 (Университет Лейпцига, Германия).

#### 7. Термодинамическое моделирование.

При анализе технологических процессов восстановления до металла твердофазного хлоридного сырья в условиях ТГС и в более широком температурном интервале (до 1000 К) применяли метод термодинамического моделирования, основанный на критерии минимизации свободной энергии изучаемой физико-химической системы, с применением программного комплекса ASTICS [66]. Программный комплекс ASTICS разработан на кафедре физической химии СПбГТИ (ТУ) под руководством профессора А.А. Слободова – консультанта данной работы по вопросам термодинамического моделирования. Эффективность метода и комплекса многократно подтверждена на практике [64, 65, 118]. Имеется успешный опыт применения термодинамического моделирования к восстановлению  $CuCl_2$  в условиях ТГС [120]. Термодинамические соотношения, необходимые для расчета матрицы стехиометрических коэффициентов брутто-реакции восстановления хлорида металла приведены в работе [37]. Там же можно найти таблицы с исходными термодинамическими функциями для  $CuCl_2$  и гидридов.

### 2.4. Выводы по главе 2

1. Для решения задач диссертационного исследования в качестве исходного твердофазного сырья целесообразно использовать оксиды и хлориды  $Ni(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Cu(II)$ , а также дешевое железоксидное сырье – Оленегорский суперконцентрат (99,5 мас.%  $Fe_3O_4$ ).

2. Для отработки методик пассивации металла применяются также промышленно выпускаемые образцы металлов: никель и медь катодные, никель карбонильный, Al-порошок ПАП-2 и пластины стали 3.

3. Для корректного обоснования предлагаемых технических и технологических решений применяются современные инструментальные методы

характеризации состава и структуры получаемых металлических продуктов: РФА, РФЛА, химический анализ, РФЭ-, EDX-спектроскопии, электронная микроскопия, многоточечный метод БЭТ и др.

4. Определение водостойкости, коррозионной стойкости и жаростойкости образцов основано, как правило, на стандартных гостовских методиках, включающих измерение массы образца эксикаторным методом или при свободном доступе воздуха с мониторингом внешнего вида образцов и данных контроля их структуры под микроскопом и методом РФЭ-спектроскопии.

5. Для термодинамического моделирования ТГС металлов использовали программный комплекс ASTICS. Он в рамках решения фазовой задачи позволяет оценить влияние температурного фактора на состав продуктов брутто-реакции восстановления металла, значения стехиометрических коэффициентов реакции, выявить движущие силы процесса.

### ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА И ПОДГОТОВКИ ТВЕРДОФАЗНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ

#### 3.1. Выбор и подготовка твердофазного сырья

Для снижения энергоемкости восстановления металла, экономии материальных ресурсов, уменьшения нагрузки на окружающую среду и повышения экологичности получаемых металлических продуктов значительный интерес представляют процессы твердофазного гидридного синтеза (ТГС) металлов [52, 80, 121].

Эти процессы осуществляются, как правило, при относительно мягких температурах в диапазоне 300-600 °С. Из теории металлургических процессов известно, что присутствие влаги в системе твердое тело-газ мешает глубокому восстановлению исходного сырья до металла [41, 54]. По Трепнелу, увеличение содержания воды в системе выше 1 об.% существенно снижает скорость процесса [91].

На рисунке 3.1 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 3.1, 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  $\Delta m$  на постоянное значение.

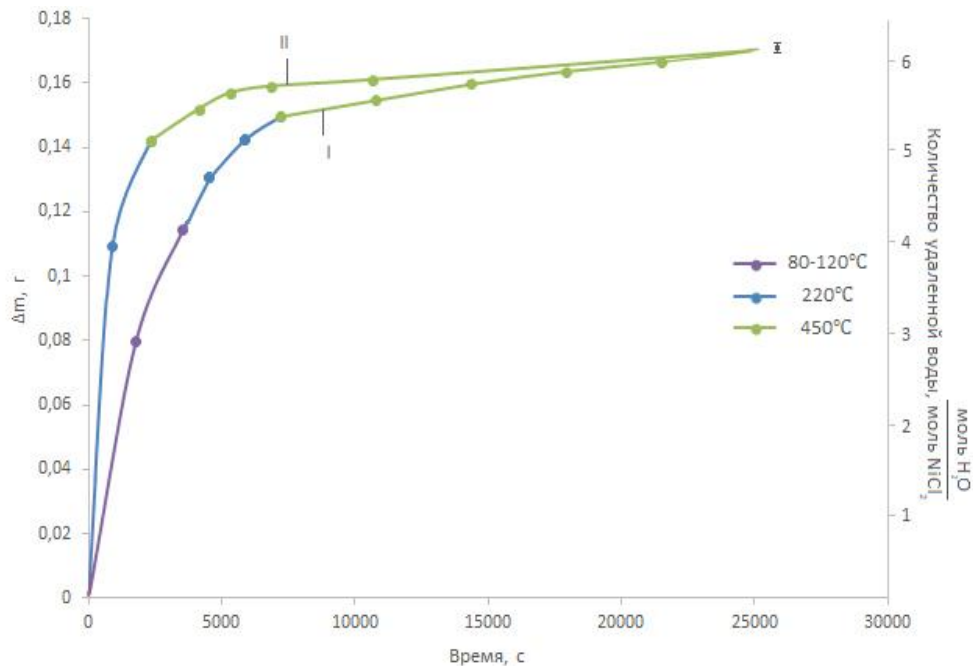


Рисунок 3.1 – Временная зависимость убыли массы шестиводного дихлорида никеля при термообработке в токе аргона особой чистоты

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 ( $\Delta m$ ) от времени. Через несколько часов, как следует из рисунка 3.1, удаление шести молекул воды на каждую молекулу  $\text{NiCl}_2$  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  $\text{Cl}/\text{Ni}$  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  $\text{Ni}$  (II), хлоридов и оксидов  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Fe}$  (II), а также оленегорского суперконцентрата, близкого по составу к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [43, 69, 121].

Данные, приведенные на рисунке 3.2 и в таблице 3.1, 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.

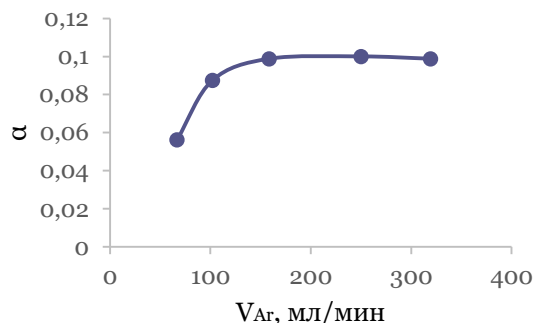


Рисунок 3.2 – Зависимость степени восстановления дихлорида никеля (фракция 0,6-0,8 мм) от расхода аргона - носителя паров МДХС

Таблица 3.1 – влияние размера частиц дихлорида никеля на степень восстановления до металла ( $\alpha$ ) 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
$\alpha$	0,58	0,60	0,63	0,59

Действительно, из рисунка 3.2 следует, что увеличение расхода газа-носителя выше названного предела не приводит к росту  $\alpha$ . Это означает, что достигаемая скорость доставки МДХС к границе раздела  $NiCl_{2(тв.)}$ -газ вполне достаточна.

Восстановление до металла в условиях ТГС под действием гидридных реагентов доказывалось рентгенофазовым анализом, как в случае обработки простейшими гидридами ( $NH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $CH_4$ ) [128], так и при последовательном восстановлении хлоридов и оксидов металлов (Fe, Cu, Ni) в парах МДХС и в метане (рисунок 3.3).

По данным адсорбционно-структурных измерений исходная поверхность полученного безводного  $NiCl_2$  составляет около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , общая пористость составляет 27,4%, открытая пористость 26,8%, закрытая пористость (недоступные поры) – минимальна (0,6%). При восстановлении в  $SiH_4$  (350 °C) открытая пористость увеличивается до 44%, а поверхность твердой фазы до  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ . Аналогичные характеристики металлического продукта, полученного в

среде  $\text{NH}_3$  ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ), имеют значения  $10,1\%$  и  $13\text{ м}^2/\text{г}$  [80, 128]. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что в выбранных условиях ТГС, по крайней мере, до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , диффузия молекул восстановителя в порах не может быть серьезным фактором, лимитирующим скорость восстановления до металла.

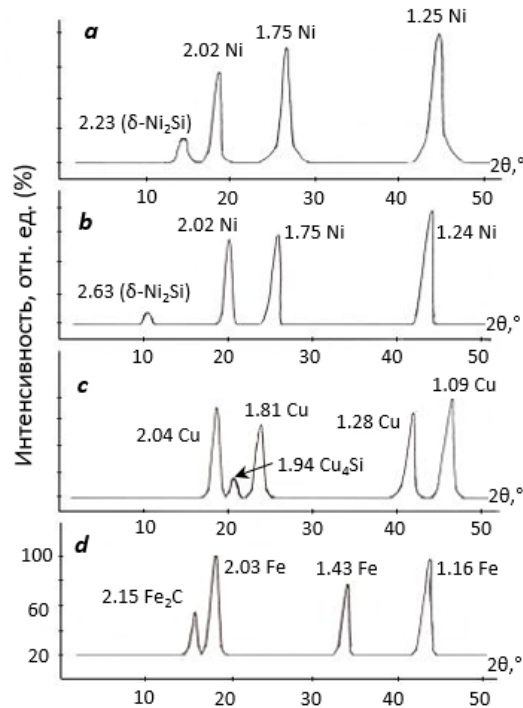


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы твердых продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением металлосодержащего сырья в парах МДХС ( $340\text{ }^\circ\text{C}$ ) и метане ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), из: а – хлорида Ni (II); б – оксида Ni (II); в – оксида Cu (II); д – Оленегорского суперконцентрата

Высказанное предположение подтверждают рассчитанные из данных по кинетике восстановления (см. ниже) значения кажущейся энергии активации процесса в различных гидридных средах (таблица 3.2). Величины энергии активации процессов с использованием типичных для ТГС гидридных реагентов, как и в случае применения традиционного восстановителя – молекулярного водорода значительно превышает  $100\text{ кДж/моль}$ . Из этого следует, что скорость гетерогенного процесса восстановления до металла в целом определяется скоростью химического взаимодействия в системе [41].



Таблица 3.2 – Значения энергии активации восстановления дихлорида никеля до металла [69]

Восстановитель	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> (МДХС)
Энергия активации процесса, кДж/моль	130	150	200	250	240

Важность глубокой очистки и осушки газовых сред, используемых в ТГС, подчеркивает следующий экспериментальный факт. В процессе обработки (500-600 °С) предварительно высушенного порошка дихлорида никеля бытовым природным газом, поступающим из городской магистрали, без стандартной очистки и прохождения низкотемпературной ловушки, исходный образец твердого хлорида изменял окраску от желтой до салатно-зеленой. Из этого опыта следует, что неочищенный природный газ, содержащий смесь углеводородных восстановителей не только не восстанавливает никель, но и приводит к обводнению исходного NiCl<sub>2</sub> и постепенному его превращению в кристаллогидрат NiCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Если же предварительно пропустить примененный природный газ последовательно через систему осушителей (прокаленный силикагель, пентаоксид фосфора, нанесенный на стеклянную насадку), через активированную медь на силикагеле при 200 °С для очистки газа от микропримесей кислорода и через низкотемпературную ловушку, наполненную цеолитом, то результат опыта будет совсем иным. Визуально наблюдается почернение частиц образца, которые движутся в поле поднесенного магнита. После удаления хлора из образца в процессе восстановления очищенным природным газом (метаном) рентгенограммы полученного порошка содержат аналитические максимумы дифракции, отвечающие межплоскостным расстояниям  $d$  (1,246; 1,755; 2,03), которые характерны для металлической фазы никеля [80, 90, 117].

### 3.2. Особенности термодинамики ТГС металлов

Термодинамические расчеты, выполненные для равновесных условий (рисунок 3.4), показывают, что восстановление в среде газообразного аммиака

хлоридов Ni (II) и Cu (II), а также оксида меди выше 700 К характеризуется отрицательным изменением изобарного потенциала Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Это означает, что перечисленные процессы восстановления до металла соединений никеля и меди являются термодинамически благоприятными в температурном интервале проведения ТГС: 713-733 К (440-460 °С). Поскольку реальные процессы ТГС проводят вдали от равновесия (в потоке газа-восстановителя с удалением летучих продуктов реакции), на практике удается добиться восстановления до металла NiO в CH<sub>4</sub> и даже оксида Fe (II), заменив метан на пары МДХС [37, 56, 121].

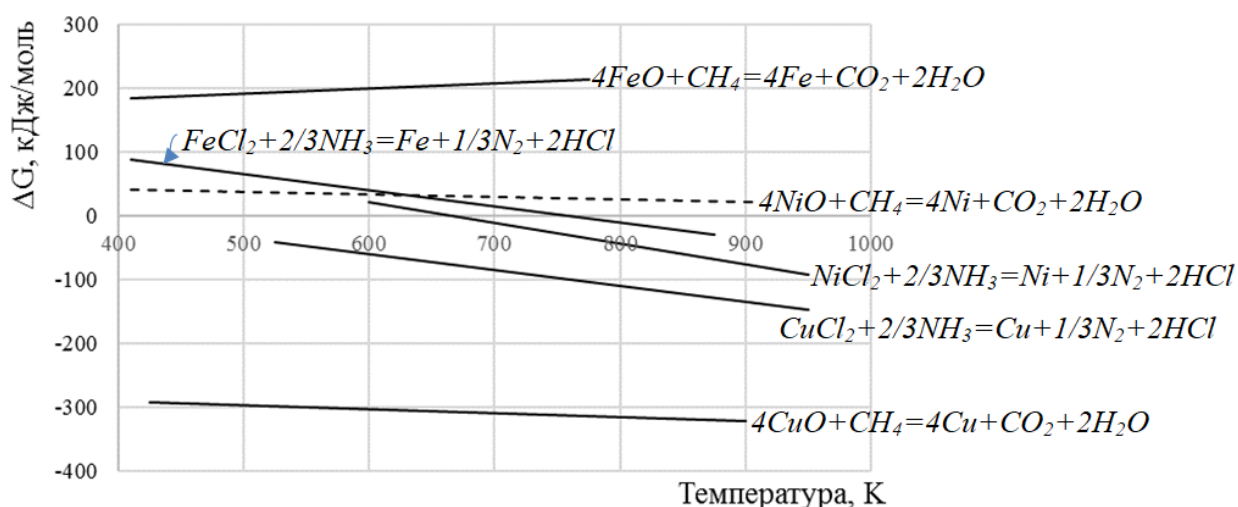


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения потенциала Гиббса при восстановлении соединений металлов гидридами от температуры

Данные термодинамического моделирования на рисунке 3.5 в целом согласуются со стехиометрией по схеме (3.1). Из рисунка следует, что, как и в уравнении (3.1), теоретические расчеты показывают, что из каждой трех молекул NiCl<sub>2</sub> выше 714 К образуются 3 атома никеля, 6 молекул HCl и одна молекула N<sub>2</sub>. Результаты термодинамического моделирования также не противоречат известным справочным данным.

Экспериментально подтвержденная схема брутто-реакции восстановления NiCl<sub>2</sub> в NH<sub>3</sub> в условиях ТГС описывается уравнением (3.1) [69, 76]:



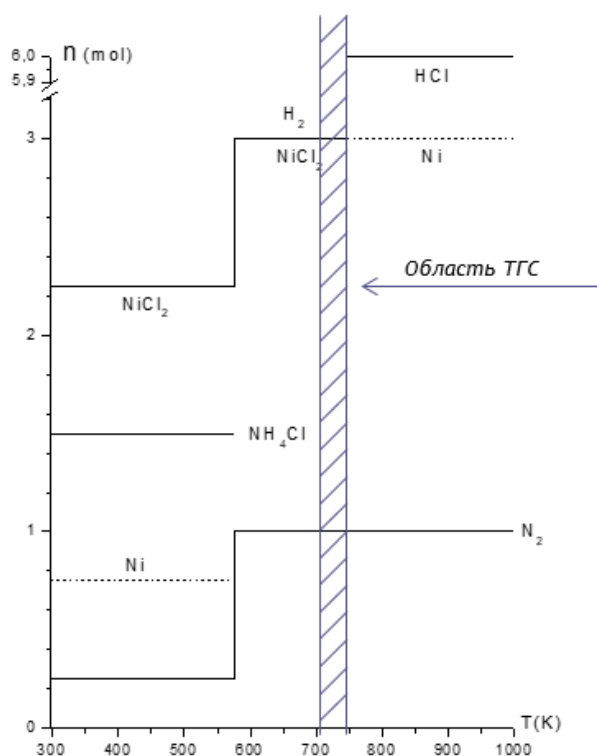


Рисунок 3.5 – Влияние температурного фактора на восстановление дихлорида никеля в аммиаке [83]

Например, на рисунке 3.5 левее температурного интервала, отвечающего ТГС металлов (713-733 К), показано присутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В температурной области ТГС, как видно, хлорид аммония уже отсутствует. Это соответствует термодинамическим свойствам  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , который возгоняется при температуре около 610 К (337 °С) [94], и в условиях ТГС покидает реакционную зону проточной установки. Надо заметить, что, по данным опытов, схема брутто реакции восстановления  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{NH}_3$  подчиняется уравнению, аналогичному уравнению (3.1) [69, 76, 120]. Данные термодинамического моделирования восстановления в  $\text{NH}_3$  дихлорида меди [120] и дихлорида никеля (таблица 3.3) демонстрируют хорошее соответствие расчетных и опытных данных по величине стехиометрических коэффициентов и мольным отношениям между веществами, образующимися в результате восстановления дихлорида металла ( $M=\text{Cu}, \text{Ni}$ ).

Существующая на сегодня термодинамическая модель, к сожалению, не учитывает, что в условиях ТГС диссоциация химической связи N-H аммиака происходит на твердой поверхности, а высвобождающийся атом водорода связывается с атомом хлора из галогенида металла и выделяется в виде  $\text{HCl}$  [69,

76, 122]. Поэтому молекулярный водород, который присутствует на рисунке 3.5, очевидно не отражает детали физико-химического механизма ТГС, связанного с диссоциативной хемосорбцией гидрида-восстановителя на поверхности твердой фазы. Разложение аммиака на  $N_2$  и  $H_2$  в газовой фазе характерно для более высоких температур (свыше 740 К) [29, 99]. Общее в фазовой модели восстановления твердых хлоридов никеля и меди в аммиаке состоит в том, что при невысоких температурах восстановления (до 640 К) одним из продуктов реакции является хлорид аммония. Основное отличие заключается в том, что, судя по данным рисунка 3.5, восстановление дихлорида никеля не сопровождается образованием монохлорида металла на промежуточной стадии, что характерно для восстановления  $CuCl_2$  в аммиаке [120]. Возможно это связано с большей термоустойчивостью и прочностью связи М-Cl в  $NiCl_2$ , чем в  $CuCl_2$  [29, 94].

Таблица 3.3 – Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) дихлоридов меди [120] и никеля в аммиаке по данным эксперимента и термодинамического моделирования

Исходные соединения металла	[HCl]/[M]		[M]/[HCl]/[N <sub>2</sub> ]	
	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

Экспериментально подтвержденная схема брутто-реакции восстановления  $CuCl_2$  в  $CH_4$  в условиях ТГС описывается уравнением [69, 76]:



Данные таблицы 3.4 и рисунка 3.6 подтверждают эквимольные соотношения выделяющегося хлороводорода к металлу и метана по реакции (3.2), отнесенного к восстановленной меди.

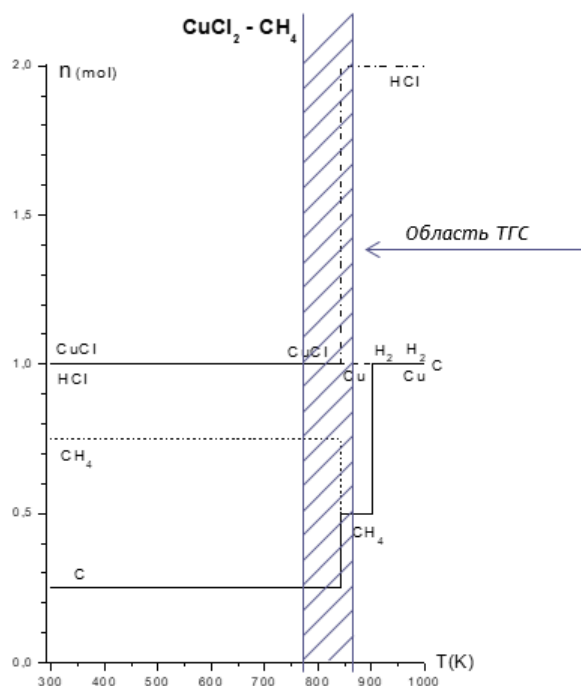


Рисунок 3.6 – Восстановление  $\text{CuCl}_2$  в атмосфере  $\text{CH}_4$  в диапазоне температур 300-1000 К [120]

Таблица 3.4 - Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) меди в метане по данным эксперимента и термодинамического моделирования [120]

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

Более подробный анализ системы  $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_4$  дан в нашей работе [120].

Использованные термодинамические данные при решении задачи моделирования в системе  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$  приведены в Приложении О к диссертации.

### 3.3. Особенности кинетики восстановления до металла в условиях ТГС

Опытные данные, приведенные на рисунке 3.7, показывают, что в условиях ТГС достижима степень восстановления на уровне 0,99-1,00, как при восстановлении одним гидридом ( $\text{CH}_4$ , левая кривая), так и при последовательном восстановлении в парах МДХС и в метане.

И в том, и в другом случае наблюдается следующая тенденция. При степени восстановления  $\alpha$  до 0,7-0,8 опытные данные удовлетворительно описываются топахимическим уравнением Рогинского-Шульц, при  $\alpha > 0,8$  – уравнением

«сжимающейся сферы» (рисунки 3.8 и 3.9). В последнем случае модель восстановления подразумевает не только протекание процесса на границе раздела фаз, но и формирование слоя сомкнувшихся металлических зародышей [30, 41, 58]. Опытные данные с коэффициентом линейной корреляции 0,96-0,98 аппроксимируются названными выше уравнениями в линейной форме.

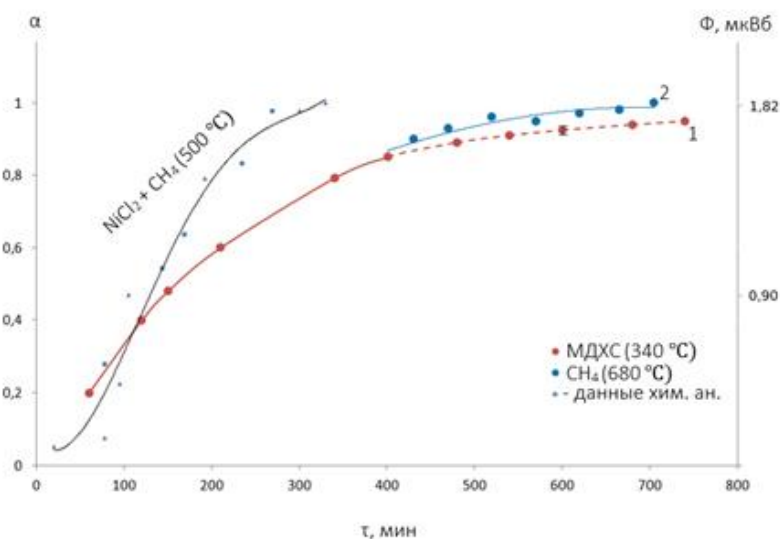


Рис. 3.7 – Зависимость  $\alpha$  от времени взаимодействия с МДХС и  $\text{CH}_4$  при разных температурах ТГС ( $\Phi$  – величина магнитного потока, измеренная *in situ* микровеберметром Ф5050)

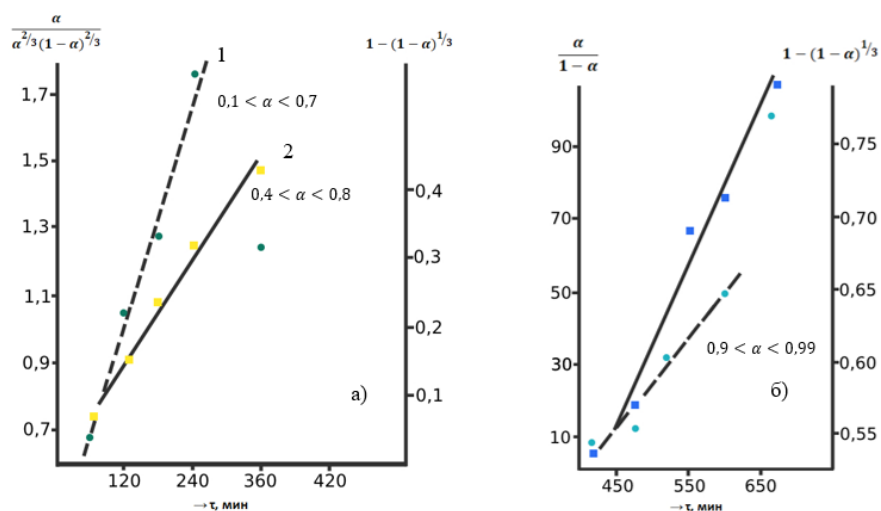


Рисунок 3.8 – Аппроксимация экспериментальных данных:

а) на кр. 1 рисунка 3.7 уравнением «сжимающейся сферы» ( $\blacksquare$ ) и уравнением Рогинского-Шульц ( $\bullet$ ) – прямая 1; б) относящихся к кр. 2 рисунка 3.7,

$$\text{уравнениями: } k\tau = \frac{\alpha}{1-\alpha} (\bullet), k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} (\blacksquare)$$

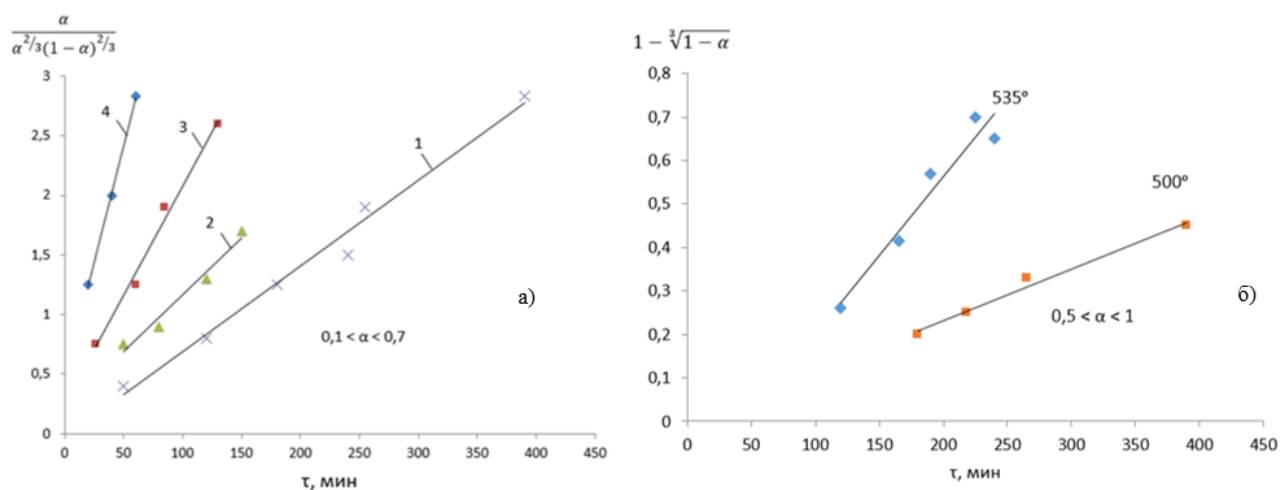


Рисунок 3.9 – Результаты аппроксимации экспериментальных кинетических данных восстановления до металла: а) уравнением Рогинского-Шульц в линейной форме для реакций: 1 – NiO с CH<sub>4</sub> (500 °С), 2 – NiO с CH<sub>4</sub> (535 °С), 3 – FeCl<sub>2</sub> с SiH<sub>4</sub> (340 °С), 4 – CuCl<sub>2</sub> с NH<sub>3</sub> (450 °С); б) уравнением «сжимающейся сферы» в линейной форме для реакции NiO с CH<sub>4</sub>

Данные, приведенные на рисунке 3.9, являются аппроксимацией опытных зависимостей  $\alpha = f(\tau)$ , полученных в работах [69, 76] при восстановлении разных металлов (Ni, Fe, Cu,), различных соединений (оксидов и дихлоридов металла) простейшими гидридными реагентами. Они описываются топохимическими уравнениями, известными для процессов восстановления оксидов металлов традиционными газообразными реагентами (H<sub>2</sub> и CO) [41, 54]. Помимо общности (близости) физико-химического механизма восстановления металлов в среде H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, можно говорить и о том, что приведенные факты подтверждают следующее. По-видимому, адсорбция NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> в ходе ТГС металлов не оказывает серьезного влияния на кинетику и механизм процесса.

Снижение энергозатрат при восстановлении никеля и меди связано с относительно мягкими температурами осуществления ТГС металлов. В среде SiH<sub>4</sub> или CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> (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. во Введении) производят не менее чем при 700-850 °С [95, 107, 119]. Таким образом, даже в наиболее «высокотемпературном» восстановлении в условиях ТГС налицо снижение температуры, в среднем, на 50-100 °С, а значит, и уменьшение энергозатрат по сравнению с промышленным аналогом.

Исследование кинетики гетерогенных металлургических процессов ТГС дает ответ о причине снижения температуры восстановления металла по сравнению с традиционными процессами прямого восстановления. Кинетические данные, полученные в условиях ТГС, удовлетворяют (рисунки 3.8 и 3.9) классическим моделям топохимических процессов. Это значит, что элементарный акт химической реакции, приводящей к образованию отдельных атомов металла и его зародышей, локализован на границе раздела фаз, а проще сказать на твердой поверхности. Диссоциация связи Э-Н гидридов азота, углерода и кремния на поверхности твердого тела, непосредственно связанная с диссоциативной хемосорбцией молекул восстановителя [91], не требует таких высоких температур, как при термодеструкции  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  в газовой фазе. Локализация восстановления металла на твердой поверхности к тому же – гарант предотвращения формирования кристаллических структур карбида, нитрида и силицида металла в конкурирующих процессах [121, 122]. Особенно это актуально для блокирования образования в условиях ТГС силицидов и карбидов железа, которые обладают высоким сродством к кремнию и С.

В погоне за высокими скоростями получения металлических продуктов в промышленно реализуемых процессах прямого восстановления металлов используют высокие температуры [104, 107, 119], при которых метан (природный газ) распадается на твердый углерод (сажу) и водород. Неслучайно, что, по данным Хаджинова, получаемые сажистые металлы могут содержать до 30% свободного углерода [95]. С точки зрения тренда на энерго- и ресурсосбережение в современной металлургии [110] процессы ТГС металлов являются более перспективными.



По данным химического анализа, металлические продукты, полученные в условиях ТГС в  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ , содержат не более 0,5-0,6 мас.% соответственно азота, углерода и кремния [115, 121, 128]. Это означает получение достаточно чистого металла. Одним из достоинств применения в качестве исходного сырья  $\text{NiCl}_2$ , помимо его термостойкости и низкой летучести при температурах ТГС, является хорошая прессуемость без всяких дополнительных присадок. Цилиндрические болванки  $\text{NiCl}_2$  высотой до 3-5 см и диаметром 2-2,5 см после восстановления и отжига в гидридных средах ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ) демонстрируют твердость по Бриннелю  $\text{HB}=800$ , прочность на растяжение  $\sigma=450$  МПа, что не уступает промышленному литому отожженному никелю ( $\text{HB}=740$ ,  $\sigma=400$  МПа) [80, 81, 128]. Металлическая болванка, восстановленная в  $\text{NH}_3$ , выдерживала раздавливающее усилие в 4Т (в случае восстановления  $\text{NiCl}_2$  в  $\text{H}_2$  – менее 2Т) [81].

При последовательном восстановлении металлосодержащего сырья в условиях ТГС парами кремнийорганического восстановителя со связью Si-H и метаном (природным газом), суммарное содержание «примесей» (Si, O, C), локализованных в поверхностном слое металла может составлять 4-5 мас.% (см. главу 4).

### 3.4. Выводы по главе 3

1. Научно обоснованы выбор и режимы подготовки исходного твердофазного сырья и газовых сред для получения металлических продуктов методом ТГС. На примере твердого дихлорида никеля описаны и аргументированы технологические операции и методики контроля полного удаления кристаллогидратной воды из хлоридного сырья.

2. Установлены условия (размер частиц твердой фазы 0,6-0,8 мм, расход газов не менее 0,2 л/мин, температура для каждого гидридного реагента), которые обеспечивают минимальные диффузионные осложнения восстановления металлов.

3. Показано, что рассчитанные методом термодинамического моделирования стехиометрические коэффициенты брутто-реакции

восстановления дихлорида никеля в аммиаке соответствуют экспериментальным данным.

4. Выявлено, что кинетика восстановления никеля, меди, железа в среде аммиака, моносилана, метана и метилдихлорсилана подчиняется топохимическим уравнениям: до степени восстановления  $\alpha=0,7-0,8$  описывается уравнением Рогинского-Шульц, при  $\alpha>0,8$  – уравнением «сжимающейся сферы».

5. Проанализированы основные причины снижения энергозатрат при осуществлении ТГС металлов по сравнению с имеющимися промышленными аналогами.

6. Показано, что ТГС в выбранных условиях (см. п. 2 раздела 3.4) обеспечивает высокую степень восстановления (не менее 99%) и реализацию технологии восстановления металлов со значительным снижением энергозатрат. Таким образом, *первое научное положение по диссертации доказано.*

## ГЛАВА 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БАТАРЕЙНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИНЦИПАХ ТГС МЕТАЛЛОВ

### 4.1. Получение поверхностно-наноструктурированного металла со связями Si-C на поверхности

Анализ научной литературы, приведенный в главе 1, и экспериментальных данных главы 3 показывает, что ТГС металлов открывает перспективы получения уникального металлического материала, содержащего термо- и химически стойкие связи Si-C на поверхности металла. До исследований по данной диссертации коллеги-предшественники получали подобные материалы, обрабатывая исходный оксид или хлорид металла сначала парами метилдихлорсилана, а затем в токе метана в условиях ТГС [49, 76]. Основные недостатки этого подхода, несмотря на его прогрессивность с точки зрения достигаемых свойств и строения поверхности получаемого металла [121], связаны с токсичностью используемого кремнийорганического восстановителя и достаточно дорогими инертными газами (Ar, N<sub>2</sub>), которые применялись на стадии сушки исходного сырья и для транспортировки паров МДХС к твердой навеске соединения металла. Нами в 2014 г. были предложены технические решения, которые позволили упростить процесс и сделать его менее материалоемким и токсичным. Было предложено проводить восстановление исходного металлосодержащего сырья «путем обработки парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) в виде низкомолекулярных олигоорганогидридсилоксанов с последующим отжигом в среде осушенного природного газа»; при этом «восстановление металла ведут при температуре от 320 до 400 °С с использованием природного газа в качестве газа-носителя паров ГКЖ» [51].

Достижимое по способу снижение материалоемкости связано с тем, что достаточно дорогие инертные газы (Ar, N<sub>2</sub>) 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  $\text{CH}_4$  высокой чистоты. Цена газа-носителя при этом снижается примерно в 18 раз по сравнению с  $\text{N}_2$  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 4.1. Обратим внимание, что жаростойкость полученных образцов ( $0,1-0,4 \text{ мкг/см}^2$ ), измеренная по приросту массы при окислении, в 19-70 раз выше, чем типичные значения жаростойкости для промышленных жаропрочных никельхромовых сплавов ( $\text{Ж} = 7 \text{ мкг/см}^2$ ). Таким образом, способ обеспечивает получение металлов с особыми жаростойкими (улучшенными) свойствами.

Таблица 4.1 – Характеристики\* металлических продуктов, полученных при разных режимах\*\* [51]

Образец на основе металла	I. Проведение всех стадий в среде $\text{CH}_4$ (восстановление в ГКЖ)			II. Восстановление в МДХС в среде Ar			III. Восстановление в ГКЖ в среде Ar		
	Суд, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta\text{m}_{\text{вод}}$ , т, %	Ж, $\text{мкг/с м}^2$	Суд, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta\text{m}_{\text{во}}$ , д/т, %	Ж, $\text{мкг/с м}^2$	Суд, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta\text{m}_{\text{во}}$ , д/т, %	Ж, $\text{мкг/с м}^2$
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;  $\Delta\text{m}_{\text{вод}}/\text{т}$  – масса сорбированной воды, отнесенная к массе исходной навески,  $r_{\text{вод}}/r_{\text{с}} = 0,98$  ( $20^\circ\text{C}$ ); Ж- жаростойкость образца ( $900^\circ\text{C}$ , 100ч); ГКЖ - гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость; МДХС – метилдихлорсилан.

\*\* 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).

Рассмотрим некоторые примеры получения металлических продуктов, защищенные патентом РФ №2570599.

*Пример 1.* В качестве исходного железоксидного материала используют Оленегорский суперконцентрат (ОСК), получаемый из месторождений руды на

Северо-Западе РФ. Основной компонент ОСК –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (до 99,5 мас.%), типичные примеси – алюминий и кремний (десятые доли %). Удаление сорбированной влаги из ОСК ведут в температурном режиме II (см. п. 3.1), в среде очищенного природного газа, поднимая заключительную температуру стадии сушки до 400 °С. При этой же температуре обрабатывают высушенный ОСК в парах ГКЖ не менее 1,0-1,5 ч. После этого отключают подачу ГКЖ и поднимают температуру до 500 °С. В токе природного газа глубокой осушки и очистки образец выдерживают не менее 3 ч до прекращения выделения  $\text{CO}_2$  на выходе из реактора. Проводить заключительный восстановительный отжиг при температурах, превышающих 500 °С, не рекомендуется, так как это приводит не только к восстановлению металла, но и к частичной карбидизации железа с образованием  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Состав полученного металлического образца (в мас.%): Fe 94,5±0,5; Si 0,8±0,4; C 1,5±0,3; O 3,2±0,8. В рентгенограмме образца присутствуют аналитические максимумы дифракции высокой интенсивности с  $d$  (2,04; 1,43; 1,16), характерные для металлического  $\alpha$ -железа. Энергия связи уровня Si2p в поверхностном слое образца составляет 102,5 эВ. Жаростойкость образца - 0,0001 мг/см<sup>2</sup> (900 °С, 100 ч).

*Пример 2.* Обработку порошка CuO (х.ч.) газообразными реагентами ведут аналогично примеру 1, но с отличием в температуре стадии обработки в парах кремнийорганического восстановителя – 340 °С (1,5 ч) и в температуре отжига в природном газе – 600 °С (4 ч). В качестве кремнийорганического восстановителя используют пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе метилгидридсилоксанов (ГКЖ-94М, ТУ 6-02-694-76). Состав полученного металлического дисперсного материала (в мас.%): Cu 95,3±0,1; Si 2,3±0,7; C 1,6±0,2; O 1,2±0,4. В рентгенограмме образца краснокоричневого цвета обнаружены интенсивные линии от металлической фазы Cu с  $d$  (2,04; 1,81; 1,28; 1,09); присутствуют одиночные слабые рефлексы условно  $\text{Cu}_4\text{Si}$ . Энергия связи уровня Si2p составляет 103,8 эВ. По данным ИК-спектроскопии, после обработки CuO в парах кремнийорганического восстановителя в ИК-спектре твердого продукта появляются пики при 1270, 775 см<sup>-1</sup>, что доказывает наличие в

образце Si-C-связей адсорбированного восстановителя. В спектре имеются также интенсивная полоса с двумя максимумами 1120 и 1030  $\text{см}^{-1}$ , характерная для Si-O-связи органосилоксанов, и полоса валентных (около 2300  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационных (860  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний Si-H-связи молекул восстановителя. После более высокотемпературной обработки в природном газе (метане) Si-H-связи, по данным ИК-спектров, разрушаются (исчезают полосы в области 860 и 2200-2300  $\text{см}^{-1}$ ), полосы связей Si-C при 1270, 775  $\text{см}^{-1}$  сохраняются. В области валентных колебаний связи Si-O найден один максимум при 1090  $\text{см}^{-1}$ , характерный для карбосилоксановых структур; снижается интенсивность полос колебаний алкильных (металльных) групп (2920, 2850  $\text{см}^{-1}$ ), что показывает частичную термодеструкцию связей C-H.

Данные о химическом составе металлических продуктов ТГС, полученных по патенту (режим 1) приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Примеры постоянства состава твердых продуктов синтеза [25, 51, 92]

Соединение металла, из которого получен образец	Содержание в металлическом продукте, мас. %			
	M	Si	C (EDX)	Cl
Хлорид Ni (II)	I. 96,0±0,3	2,3±0,2	1,8±0,1	0,10±0,01
Оксид Ni (II)	II. 95,8±0,3	2,7±0,2	2,0±0,1	–
Оксид Cu (II)	III. 95,3±0,1	2,3±0,7	1,8±0,2	–
Оксид Fe (II)	IV. 94,5±0,5*	0,8±0,4	1,7±0,3	–

\* I. Обработаны сведения о составе продукта по данным 10 синтезов (опытов);

II. 7 параллельных опытов;

III. 5 параллельных опытов;

IV. 7 параллельных опытов.

На достаточно большой выборке повторенных синтезов (10) и параллельных измерений содержания химических элементов выявлено, что состав металлических продуктов ТГС воспроизводится по содержанию металла с погрешностью  $\pm 0,3$  мас.%, по углероду и кремнию – с погрешностью на уровне 0,1-0,3 мас.%. Таким образом, опытные данные подтверждают общее положение теории Алесковского о том, что синтезы твердых веществ вдали от равновесия обеспечивают максимальную воспроизводимость состава и структуры получаемых твердых продуктов [2].

Примененные методы химического анализа металлических продуктов ТГС позволяют почувствовать небольшие различия в составе продуктов, полученных в разных режимах (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние режима ТГС на содержание углерода и отношение C/Si в твердых продуктах [51, 61, 103]

Вид режима	Режим 1 (CH <sub>4</sub> , ГКЖ)		Режим 2 (Ar, ГКЖ)		Режим 3 (Ar, CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> )	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
Содержание С, мас. %	2,0	1,8	1,9	1,6	1,7	1,4
Атомное отношение C/Si	1,9	1,9	1,9	2,0	1,4	1,3

Образцы, полученные в парах ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана, имеют несколько большие значения содержания углерода и отношение C/Si, чем восстановленные в CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>.

На рисунке 4.1 приведена схема процессов ТГС на примере восстановления оксида металла (Ni, Cu) в среде метана (осушенного природного газа) в две стадии, подтвержденная данными из работ [115, 121, 128].

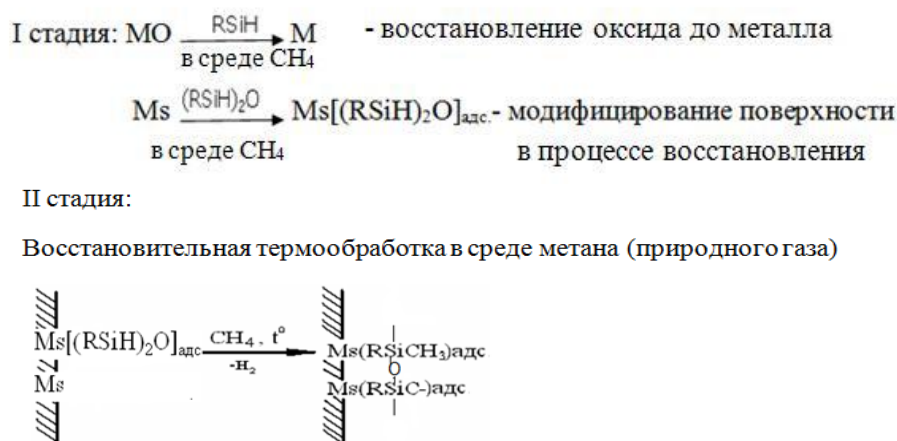


Схема ТГС металла из оксида.

Рисунок 4.1 – Схема химических превращений в ТГС металлов по патенту РФ №2570599

По сути, приведенные схемы поясняют формирование метил- и карбосилоксановых структур на поверхности металла, которые придают ему особые свойства. На рисунке 4.2 приведена принципиальная технологическая схема получения соответствующего металлического продукта с проведением

всех стадий подготовки твердофазного сырья и синтеза целевого продукта в среде метана (очищенного природного газа).

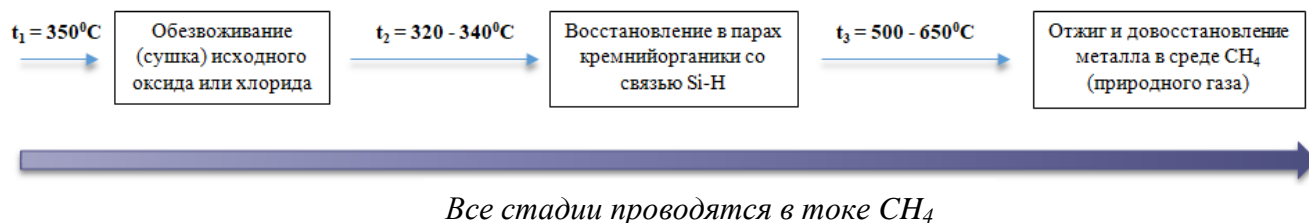


Рисунок 4.2 – Схема ТГС металлического продукта из твердых соединений Ni, Fe, Cu

Упрощение процесса при переходе к газу-носителю в виде специально осушенного природного газа связано, прежде всего, с тем, что отпадает необходимость работы с баллонами газов. Бытовой природный газ может быть взят непосредственно из городской газовой магистрали. На случай, когда такой возможности нет, способ предусматривает вариант работы с метаном в портативных баллонах.

Переход от метилдихлорсилана к ГКЖ-94 был осуществлен в нашей работе с И.В. Пантюшиным [25]. Таким образом, была снижена токсичность процесса. Метилдихлорсилан обладает раздражающим действием из-за наличия хлора в составе и из-за выделения  $HCl$  при контакте с воздухом. Органогидридсилоксан, входящий в состав ГКЖ-94, достаточно химически и биологически инертен, особенно, когда все его Si-H-группы вступят в реакцию восстановления металла или будут разрушены термолизом выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Образующиеся вещества представляют из себя силиконы, которые активно применяют в медицине и стоматологии как гидрофобизаторы хирургических инструментов или как добавки к зубным пастам [96].

Обратим внимание, что в способе по патенту [51] речь идет не просто о формировании металла с поверхностью, модифицированной кремнийкарбидными или карбосилоксановыми структурами, а о получении поверхностно-наноструктурированного металла [115, 128].



Перечисленные структуры, содержащие связь Si-C, располагаются на поверхности металла в виде защитной нанопленки толщиной, по оценкам методов РФЭС и электронной микроскопии, не более 4-5 нм. Специфика разработки новых методов синтеза и новых материалов в области нанотехнологий такова, что требует обязательных фундаментальных исследований, объем которых может составлять до 2/3 от всех необходимых исследований [20, 35, 59].

Поэтому научное обоснование технических и технологических решений по патенту потребовало постановки серии работ по изучению фундаментальной связи строения поверхностного слоя металла с гидрофобными свойствами, реакционной способностью и жаростойкостью металла [24, 75, 78, 84].

Таким образом, материал, приведенный в данном параграфе, *обосновывает второе научное положение диссертации.*

#### **4.2. Получение батарейных металлов и апробация результатов работы**

Согласно рисунку 1.4 в начале диссертации, медь, железо, алюминий и никель входят в первую пятерку химических элементов, наиболее востребованных для батарейно-аккумуляторного сектора промышленности на ближайшее десятилетие [126]. Большая проблема для всех перечисленных металлов – возможность коррозии в процессе хранения, транспортировки и эксплуатации. 9 июня 2021 г. наша научная группа встречала в Горном университете делегацию ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», представленную директором и руководителями проектов Дирекции по исследованиям и разработкам. Получив информацию о наших работах в области гидрофобизации поверхности металлов и создания супергидрофобных нанопленок на металлах, делегация одобрила это направление. Было также отмечено, что, если бы удалось за счет гидрофобизации снизить коррозию металлопродукции ПАО «НЛМК», это было бы очень серьезным достижением и в научно-техническом, и экономическом плане. Делегация подтвердила также востребованность железа для изготовления железолитиевых батарейных элементов.

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 мягчители текстиля и гидрофобизаторы. По данным РФЭ-спектроскопии [22, 85, 111] и квантово-химических расчетов (Кабиров и др.) названные препараты являются весьма активными электронодонорами [87, 116] и могут передавать при хемосорбции электроны на вакантные орбитали металла, пассивируя поверхность последнего и повышая его химическую устойчивость.

Рассмотрим примеры гидрофобизации поверхности различных металлов, приводящие во многих случаях к повышению коррозионной устойчивости металла.

*Пример 1.* Алюминий-порошок марки ПАП-2.

Промышленно выпускаемый Al-порошок ПАП-2 (удельная поверхность  $2,6 \pm 0,2$  м<sup>2</sup>/г) является достаточно гидрофобным и устойчивым к окислению благодаря наносимой в заводских условиях стеариновой нанопленке [3, 32].

Как видно из таблицы 4.4, обработка ПАП-2 гидридным реагентом ГКЖ-94 или смесью Алкамона и Триамона ( $A/T \approx 1$ ) снижает влагопоглощение в насыщенных парах воды примерно в 2 раза. При окислении на воздухе при 900 °С (5 мин) наиболее химически стабильным показал себя образец вида Al/(A+T) [21]. Он превосходит по химической стойкости образец Al/T/A, последовательно обработанный парами Триамона и Алкамона, и исходный Al-порошок ПАП-2 [73]. При нанесении препаратов T, A, ГКЖ на ПАП-2 никаких

новых кристаллических фаз не образуется (см. дифрактограммы в Приложении П).

Таблица 4.4 – Влияние на влагопоглощение Al-образцов обработки поверхности в парах ГКЖ-94 и аммониевых соединений [23, 88, 89]

№ п./п.	Образец	Влагопоглощение, %
1	Al/ГКЖ	0,10
2	Al/(А+Т)	0,13
3	Al/Т/А	0,16
4	Al/Т	0,17
5	Al/А	0,22
6	Al (ПАП-2)	0,23

Следует обратить внимание, что обработка парами Т, А и ГКЖ осуществляется при комнатной температуре и не требует дополнительных энергозатрат и специального дорогостоящего оборудования. Поэтому такая пассивирующая обработка металла вполне может быть организована на любом предприятии, которое производит металл. Если товарная форма металлического продукта представляет собой протяженные листы или другие крупногабаритные изделия, то нанесение Алкамона, Триамона и ГКЖ-94 может быть произведено распылением, окунанием, используя водные растворы соответствующих препаратов [79].

Пересчет количества сорбированной воды образцами Al/ГКЖ, Al/(А+Т) на монослой воды показывает, что содержание влаги в них количественно отвечает адсорбции примерно 0,1 монослоя молекул воды [73]. Такой показатель находится на уровне супергидрофобных кремнийорганических адсорбентов, синтезированных Киевской научной школой (Неймарк, Слинякова и др.) [63].

*Пример 2. Дисперсный никель.*

Наша научная группа с 2006 г. работает с порошками карбонильного никеля ПНК-УТЗ. Автор этой работы непосредственно участвовал в характеристике влагопоглощения и относительной скорости окисления (900 °С, 300 с) никеля, поверхностно-модифицированного разными гидридными и аммониевыми соединениями [73].

Таблица 4.5 – Влияние поверхностного модифицирования при комнатной температуре на влагопоглощение и окисление дисперсного никеля ПНК-УТЗ [73]

Образец	Скорость окисления, отн. ед.	Влагопоглощение, мг/г
Ni/ГКЖ	142	17,5
Ni/(А+Т)	166	21,2
Ni/А	166	21,2
Ni/Т/А	167	20,5
Ni/Т	169	19,1
Ni	172	24,1

Полученные данные свидетельствуют, что за счет используемых поверхностных модификаторов можно снизить влагопоглощение никеля на 27% (образец Ni/ГКЖ), а коррозию в результате высокотемпературного окисления на 17%. Учитывая, что более влажный продукт лучше слеживается и теряет дисперсность (увеличивается размер частиц), то операции по гидрофобизации поверхности карбонильного никеля имеют не только технический, но и экономический эффект.

Еще более радикальный способ борьбы со слеживаемостью частиц дисперсного никеля дает обработка очищенным природным газом при температурах ТГС (450 – 500 °С).

Таблица 4.6 – Влияние обработки в метане (очищенном и осушенном природном газе) на влагопоглощение карбонильного никеля и его дисперсность при хранении

Образец	Влагопоглощение, г/г	Средний размер частиц, мкм
Ni (ПНК-УТЗ)	0,0175	6,0
Ni (обработан метаном (в.ч.) из баллона)	0,0012	4,5
Ni (обработан очищенным природным газом)	0,0011	3,8

Испытуемые образцы хранили 30 суток в эксикаторе с относительной влажностью воздуха 70%. Средний размер частиц Ni-порошка после испытаний

(таблица 4.6) определяли методом лазерной дифракции (прибор Malvern Mastersizer 3000).

Чтобы избежать окислирования никеля в ходе химико-термической обработки природным газом, последний надо сушить и чистить от следов кислорода по методике, изложенной в главе 2. Тогда результатом обработки никеля будет активированная адсорбция (диссоциативная хемосорбция) метана на поверхности никеля [108].

Карбиды никеля (как и меди) выше 400 °С не образуются [34], и процесс взаимодействия никеля с метаном ограничивается хемосорбцией метана с образованием достаточно прочной адсорбционной связи между поверхностным атомом никеля и метильной группой адсорбата (СН<sub>4</sub>) [91, 108]. Химически связанная с поверхностью металла гидрофобная метильная группа обеспечивает высокие водоотталкивающие свойства металлического продукта и его дисперсность при хранении во влажной воздушной атмосфере (см. таблицу 4.6). Чем меньше размер частиц никеля, тем дороже он стоит на мировом рынке. С начала 1990-х годов наметился тренд: при размере частиц никеля порядка нескольких мкм снижение среднего размера частицы в 2-3 раза повышает цену никеля примерно в 2,5 раза [106]. Поэтому снижение размера частиц ПНК-УТЗ более, чем в 1,5 раза (6 мкм – исходный порошок, 3,8 мкм – модифицированный) может привести к повышению цены Ni-порошка при реализации на мировом рынке не менее, чем на 50%. Эту оценку подтверждают эксперты-экономисты компании IMC Montan, подписавшие Акт о внедрении результатов НИР по диссертации (см. Приложение 3).

### *Пример 3. Никель катодный.*

Исследовали листы никеля катодного, произведенного в Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель». Поскольку листы катодного никеля (и меди катодной тоже) имеют внушительные габариты (935x840x10 мм), то обработку металла поверхностными модификаторами проводили из водных растворов А, Т, ГКЖ. Использовали опыт, приобретенный при защите от коррозии стальных металлоконструкций в соляных рудниках РУП ПО

«Беларуськалий» [21, 79, 82]. Поскольку листы никеля катодного весят 80-85 кг, для изучения структуры металла в процессе испытаний приходилось выпиливать пластины никеля размером, в среднем, 3-5 см. Составы модификаторов поверхности наносили на два вида никеля катодного: стандартный крупногабаритный лист и на более мелкие (и легкие) пластины никеля, выпиленные из стандартного листа. Технологически была только одна возможность наблюдать за изменениями состояния и структуры поверхности металла одновременно для листа никеля и более мелких пластин никеля – поместить их в техногенной атмосфере Солигорской обогатительной фабрики (СОФ) РУП ПО «Беларуськалий», прикрепив Ni-образцы к наземному трубопроводу СОФ на время испытаний. Среднестатистический состав агрессивных примесей в составе воздушной атмосферы СОФ, способных вызывать коррозию металла, характеризуется следующими цифрами:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$  на уровне 0,04-0,50 мг/м<sup>3</sup> [82].

Визуальные наблюдения и регулярный контроль (каждую неделю) с помощью полевого оптического микроскопа в течение полугода показали, что состояние поверхности металла для листа никеля и более мелких пластин – практически одинаково. Ni-образцы темнели по мере коррозионных испытаний, наиболее интенсивно – Ni-образцы, незащищенные модификаторами Т, А, ГКЖ, которые примерно через месяц становились черными.

Скорость влагопоглощения образцов в виде пластин определяли гравиметрически, помещая их над парами воды в эксикаторе с относительной влажностью 97%. Триамон и Алкамон наносили из 0,01% водных растворов, что, по Абрамзону [1, 53], обеспечивает формирование плотного монослоя ПАВ на твердой поверхности. ГКЖ наносили из растворов концентрации 0,01-0,50 %, в зависимости от желаемой толщины внешнего кремнийорганического покрытия на металле [79, 115]. Стойкость к статическому воздействию агрессивных сред определяли, помещая Ni-пластины в дистиллированную воду или в 3% раствор хлорида натрия. В первом случае о стойкости в сутках судили по времени, при котором интенсивности аналитических максимумов дифракции, характерных

для NiO ( $d$  1,42; 2,09; 2,41) возрастут не менее, чем на 20% по сравнению с исходным никелем катодным. Также контролировали возрастание интенсивности пика O1s с энергией связи  $531,5 \pm 0,2$  эВ, отвечающей энергии связи кислорода в оксиде никеля (II) [57].

Таблица 4.7 – Влияние поверхностного модифицирования никеля катодного на влагопоглощение ( $V$ ), стойкость к статическому воздействию воды и 3% раствора NaCl

Образец	$V$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	Стойкость в воде, сут.	Стойкость в растворе NaCl, сут.
Ni <sub>исх.</sub>	0,0041	7	5
Ni/T	0,0032	8	7
Ni/A	0,0026	9	9
Ni/T/A	0,0011	18	15
Ni/ГКЖ	0,0027	9	8
Ni/T/ГКЖ	0,0005	37	25

Данные таблицы 4.7 показывают, что наибольшую защиту никеля обеспечивает последовательное нанесение Триамона и ГКЖ. В данном случае молекулы Т образуют согласующий подслоя, который усиливает действие ГКЖ непосредственно нанесенного на металл. Надо заметить, что по стойкости к агрессивным средам (H<sub>2</sub>O и NaCl) нанесенные нанопленки в образце Ni/T/ГКЖ не уступают существенно более дорогим промышленно производимым грунтовкам и эмалям серии Belakor, усиленным к тому же nanoалмазными добавками [55].

Подобные испытания, выполненные для меди катодной, показали, что  $V$  для них изменяется в диапазоне от 0,0045 (Cu<sub>исх.</sub>) до 0,0009 г/(м<sup>2</sup>·ч); стойкость в H<sub>2</sub>O и в растворе NaCl соответственно увеличивается в интервале 6-33 (сутки) и 3-20 суток. Минимальным поглощением влаги обладают образцы вида Cu/T/A и Cu/T/ГКЖ, наиболее стойким оказался образец Cu/T/ГКЖ. В качестве реперных пиков дифрактограмм при испытаниях в воде использовали пики с  $d$  (1,85; 2,31; 2,51), характерные для CuO [117]; для испытаний в растворе хлорида никеля – наиболее интенсивный пик (максимум) CuCl с  $d=3,21$ .

*Пример 4.* Получение планарных структур металлической меди в порах керамической подложки.

В настоящее время ведется интенсивный поиск и разработка материалов холодных катодов на основе как углеродных, так и неорганических наноразмерных материалов [15, 33, 47]. Холодные катоды являются эмиттерами свободных электронов и применяются в электронной технике, для производства газоразрядных приборов, оптических квантовых генераторов. Металлизированная поверхность холодного катода является, как правило, более стабильной (отсутствие выгорания), чем поверхность, представленная углеродными наноструктурами, при многократном повторении повышения и снижения подаваемого напряжения [46]. Наши коллеги из РГПУ им. А.И. Герцена обратили внимание, что при нанесении в поровое пространство пористого стекла ПС ( $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , диаметр каналов порядка 20 нм) 3 ммоль/г меди, отвечающего расчетному монослойному покрытию ПС металлом, при невысоком пороговом значении поля  $E < 2 \text{ В/мкм}$  достигаются измеримые токи, подтверждающие хорошо выраженную эмиссионную активность [17, 47]. Анализируя работы коллег, мы отметили, что в методике синтеза системы Cu/ПС есть как минимум два момента, которые затрудняют полное восстановление меди до металла и, возможно, даже приводят к частичному окислению металлизированной поверхности, повышая омическое сопротивление меди в сквозных порах ПС. Во-первых, нанесение меди (II) в поры производят пропиткой из водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и последующим термолизом с образованием нанесенного оксида Cu (II) [47]. Во-вторых, восстановление оксидных структур до металлической меди ведут электролитическим водородом, без всякой его осушки и очистки от примесей кислорода [17]. С учетом рекомендаций Трепнела [91] и наших наработок в области металлизации кремнеземных подложек с различными функциональными группами [69, 74, 86] избежать неблагоприятных последствий в условиях восстановления работ [17, 47] – маловероятно.



Поэтому в рамках сотрудничества с РГПУ им. А.И. Герцена нами было предложено наносить соединения меди в поры ПС не из растворов, а из газовой фазы в виде  $\text{CuCl}_2$ , а восстанавливать в токе метана в условиях ТГС с глубокой осушкой газа на цеолите ( $-160\text{ }^\circ\text{C}$ ) и очисткой от следов кислорода на активированной меди, нанесенной на силикагель.

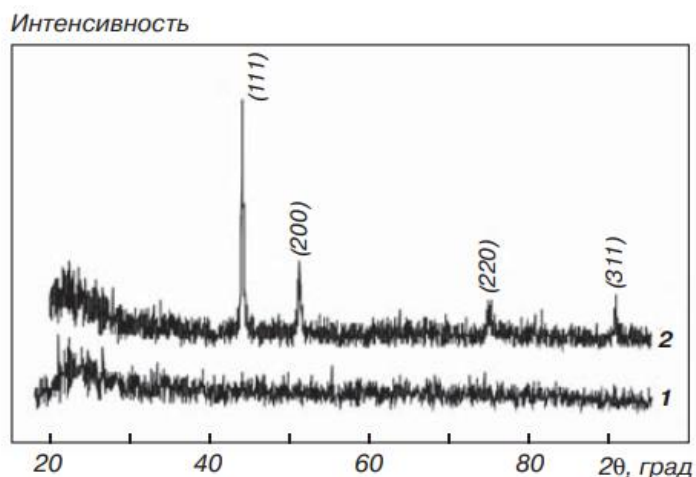


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы образцов  $\text{Cu}/\text{ПС}$ , металлизированных методом ТГС, с содержанием меди: 1-3,0 ммоль/г, 2-3,4 и 2,7 ммоль/г [46]

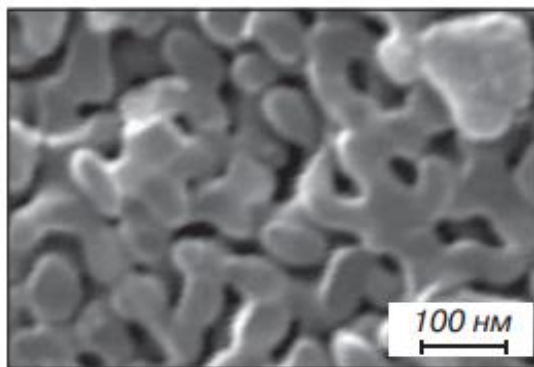


Рисунок 4.4 – Электронно-микроскопический снимок поверхности пластин  $\text{Cu}/\text{ПС}$  [46]

Дифрактограммами на рисунке 4.3 подтверждена рентгеноаморфность образца, синтезированного нами, при содержании меди 3 ммоль/г, отвечающем монослойному покрытию металлом поверхности сквозных пор ПС (кривая 1). Но уже небольшое отклонение ниже и выше 3 ммоль меди на грамм образца приводит к появлению отчетливых рефлексов металлической меди (кривая 2), что отвечает, вероятно, объемным наночастицам островкового типа [46].

Из данных растровой электронной микроскопии на рисунке 4.4 (прибор Zeiss EVO – 40) следует, что поверхность полученного образца Cu/ПС является неоднородной. Темные участки являются местом выхода пор. Они окружены металлизированным каркасом ПС с преимущественным размером около 100 нм для поперечника составляющих его фрагментов (ребер).

Эмиссионные характеристики образцов Cu/ПС, измеренные по двухэлектродной схеме в условиях вакуума 1 мкПа [47], приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Эмиссионные характеристики образцов [47]

№	Образец, способ синтеза	Пороговое значение напряженности поля $E$ , В/мкм	Ток эмиссии при $E=3$ В/мкм, мА/см <sup>2</sup>
1.	Cu/ПС (3 ммоль Cu/г), ТГС в CH <sub>4</sub>	1,4	0,071
2.	Cu/ПС [47] (3 ммоль Cu/г), восстановление в H <sub>2</sub> , получен электролитически	1,6	0,052
3.	Cu/ПС [47] (3,2 ммоль Cu/г)	1,8	0,021
4.	Cu/ПС [47] (3,4 ммоль Cu/г)	1,9	0,013

Как видим, на образце 1 эмиссия электронов начинается раньше при изменении внешнего поля  $E$  (при  $E=1,4$  В/мкм). Достижимые токи эмиссии примерно на 40% выше, чем в образцах, полученных в водороде восстановлением оксидных структур Cu (II), нанесенных из раствора.

Отчасти повышение эмиссионного тока в полученных образцах связано с воплощением идеи российского академика, Нобелевского лауреата В.Л. Гинзбурга о том, что сверхпроводимость следует ожидать на монослое металла, нанесенном на непроводящую подложку [16]. В нашем случае реализация идеи хорошо проводящего монослоя металла была обеспечена, по-видимому, рядом рациональных технических решений. Минимизировано

влияние влаги на всех этапах приготовления образца, что способствует наиболее полному восстановлению меди и формированию «близкого двумерному строению металлического ансамбля» [46]. По данным работы [86], синтез наноразмерных частиц металла на твердой поверхности в условиях ее гидрофобизации благоприятен для получения наиболее дисперсного металла. Предложенный способ синтеза Cu/ПС путем ТГС формально можно отнести к пирометаллургическим процессам [8].

*Пример 5.* Получение стали с пассивированной поверхностью.

Некоторые приемы пассивации поверхности стали 3, которая активно используется как материал металлоконструкций горно-химических предприятий, описаны нами в примере 3 для никеля катодного. В таблице 4.9 приведены данные о скорости коррозии стали 3 (Ст) в воздушной атмосфере СОФ РУП «ПО «Беларуськалий».

Таблица 4.9 – Влияние модифицирования поверхности стали на скорость коррозии образцов в воздушной атмосфере СОФ, содержащей агрессивные примеси HCl, KCl, SO<sub>2</sub> на уровне 0,04-0,50 мг/м<sup>3</sup>

Образец	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
Ст <sub>исх.</sub>	0,030
Ст/Т	0,021
Ст/А	0,017
Ст/(А+Т)	0,006
Ст/ГКЖ	0,018
Ст/Т/ГКЖ	0,004

Препараты Т, А и ГКЖ наносили на пластины стали из водных растворов. После сушки (24 ч) пластины прикрепляли к трубопроводу наземной части СОФ. О величине коррозии судили гравиметрически и методом РФЭ-спектроскопии, контролируя степень окисления железа в поверхностном слое стали. Наибольшую защиту обеспечили нанопленки в образцах вида Ст/(А+Т) и Ст/Т/ГКЖ.

Степень окисления железа в них даже после полугода испытаний оставалась +2 (энергия связи уровня Fe2p<sub>3/2</sub> 710,0-710,2 эВ).

Завершая обзор предложенных решений по получению батарейных металлов с пассивированной (стабилизированной) поверхностью, отметим следующее. Формально аммониевые соединения тоже можно рассматривать как гидридные реагенты, к которым мы относим не только  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ , но и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и еще более сложный органогидридсилоксан со связью Si-H, входящий в состав ГКЖ. Действительно, общая химическая формула для четвертичных аммониевых соединений (ЧСА) –  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+][\text{X}^-]$ , где  $\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  – аммониевый катион, продукт замещения атомов водорода в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  углеводородными радикалами со связью C-H в структуре. Таким образом, катионная часть молекулы ЧСА является производной от гидрида азота. А лиганды (радикалы) при атоме азота содержат углеродгидридные группы.

Межгосударственный стандарт на применяемый Алкамон ОС-2 (ГОСТ 10106-75) свидетельствует, что этот препарат относится к «биологически «мягким» препаратам с высокой степенью окисления в сточных водах 80%» (см. Приложение Р). Об экологичности ГКЖ-94 (копия паспорта в Приложении С) мы уже говорили ранее. Алкамон и Триамон относятся к веществам III класса опасности.

Разработанные способы получения листов катодного никеля и катодной меди с повышенной коррозионной стойкостью приняты в проект строительства горно-металлургического комбината на Кингашском кобальт-медно-никелевом месторождении, Красноярский край. Также в этот проект включен способ, согласно патенту РФ №2570599 металлизации пористых пластин для изготовления холодных катодов и способ стабилизации размера частиц карбонильного никеля ПНК-УТЗ. Это подтверждено Актом о внедрении НИР (Приложение 3) от 03.03.2020 г.

Кингашское месторождение было открыто еще в советское время. По химическому составу оно близко к месторождениям, разрабатываемым ПАО «ГМК «Норильский никель» [125]. Кингашская горнорудная компания существует уже более 10 лет. Компания IMC Montan, утвердившая Акт,

выполняла для Кингашской ГРК ряд предпроектных работ и инвестиционных обоснований, в том числе и стадию PFS (Prefeasibility Study). В марте 2020 г. ИМС Montan выиграла тендер на Генерального проектировщика Кингашского ГОКа. Работы по составляющим проектной документации, включающим ряд НИР и НИОКР, в том числе указанных в Акте, были начаты в 2019 г. В 2020 г. был организован вахтовый поселок, где регулярно работал контингент рабочих и инженеров.

В главе 3 п. 4.1 были рассмотрены синтезы дисперсных металлов с карбосилоксановой защитной нанопленкой на поверхности, согласно патенту РФ № 2570599, и рассмотрены результаты термодинамического моделирования простейших процессов ТГС [83, 120]. Эти результаты нашли практическое применение в ходе выполнения хоздоговором № 18017у с компанией GMS (см. Приложение Л). Субмикронные порошки на основе железа и меди (см. Приложение Т) рекомендованы и внедрены как компоненты защитных покрытий и смазок для ООО «К-Поташ Сервис» в цехе производства пищевой соли. Эти порошки проявили устойчивость к солевой коррозии и удовлетворяют требованиям стандарта NSF International, так как не содержат в своем составе ароматизаторов, токсичных примесей Pb, Sb, Cd или Ni. Заключение об этом содержится в Акте о внедрении результатов НИР от 27 мая 2020 г. (Приложение К). Вопросы технико-экономической эффективности изученных металлургических процессов и полученных твердых продуктов обсуждались в предыдущих параграфах. Оценки экономистов ИМС Montan показали, что ожидаемый экономический эффект от внедрения разработок по диссертации составляет не менее 10 млн. руб/год. Оценки компании GMS (Москва) дают экономический эффект порядка 8 млн. руб/год. Специалисты этих компаний из-за соображений конфиденциальности не дали нам полной информации о том, как считались названные экономические эффекты. Но в компании GMS нам привели пример, как реально получается экономия в миллионы рублей. Если не добавить антифрикционную металлическую присадку в смазку мешалки цеха пищевой соли, в среднем, раз в квартал ломается импортная деталь, входящая в

конструкцию трансмиссии мешалки стоимостью не менее 30 тыс. евро (2 580 000 руб.). При этом происходит остановка производства. Чтобы его запустить, надо затратить электроэнергию и топлива не менее, чем на 1-1,5 млн. руб. Если поломки случаются хотя бы 2 раза в год, то решив проблемы защиты от коррозии и смазки оборудования, получить экономию в 8 млн. руб. за год – вполне посильная задача.

Разработки по диссертации неоднократно были награждены медалями и почетными дипломами на различных Международных выставках (салонах изобретений): золотой медалью в Куньшане, КНР (Приложение А), золотой медалью в Санкт-Петербурге, Россия (Приложение Б), специальным призом и медалью от Лиги выдающихся изобретателей Тайваня в Нюрнберге, Германия (Приложение В), медалью в Женеве, Швейцария (Приложение Г), серебряной медалью в г. Севастополе, Россия. Доклады на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» отмечены второй премией в 2009 г. (Приложение Е) и третьей премией в 2018 г. (Приложение Ж).

Помимо программ, грантов и хоздоговора, указанных во Введении, диссертация выполнялась по научному направлению Горного университета мирового уровня «Наноструктурированные высокогидрофобные металлы и твердотельные методы их получения».

Материал, приведенный в п. 4.2, *обосновывает третье научное положение по диссертации.*

### **4.3. Выводы по главе 4**

1. Разработан способ получения поверхностно-наноструктурированных металлов (Ni, Fe, Cu) с особыми свойствами методом ТГС, защищенный патентом РФ № 2570599.

2. Предложены и реализованы технические и технологические решения, перспективные для получения батарейных металлов со стабилизированной (пассивированной) поверхностью.

3. Путем модифицирования поверхности дисперсного алюминия органокремнийгидридными и аммониевыми препаратами получены

металлические продукты с водостойкостью в насыщенных парах воды вдвое превышающей водостойкость промышленного Al-порошка ПАП-2.

4. Путем аналогичного модифицирования карбонильного никеля ПНК-УТЗ получены металлические продукты, которые на 20-30% превосходят по водостойкости и коррозионной устойчивости исходный карбонильный никель. Химико-термическая обработка никеля в метане в условиях ТГС стабилизирует размер частиц металла в процессе хранения во влажной атмосфере.

5. Предложены режимы обработки поверхности никеля катодного, позволяющие получить металлический продукт с повышенной в разы стойкостью к статическому воздействию воды и 3% раствору NaCl.

6. В сквозных каналах пористого стекла (ПС) синтезированы планарные структуры меди методом ТГС, которые обеспечивают улучшенные эмиссионные характеристики системы Cu/ПС и перспективны для изготовления холодных катодов.

7. Комбинируя обработки стали 3 кремнийгидридным (ГКЖ) и аммониевыми препаратами, получены металлические продукты, которые в разы устойчивее к коррозии, чем исходная сталь, при функционировании в атмосфере горно-химического предприятия (на примере РУП ПО «Беларуськалий»).

## 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 ( $\alpha$ ) 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 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, 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. Проведенные 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 ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Алесковский, В.Б. Строение и свойства надмолекулярных твердых веществ. СПб: Изд. СПбГУ. 1994. – 97 с.
3. Алюминий. Metallovedenie, obrabotka i primeneniye aluminievyykh spлавov. Spravochnik – М.: Metallurgiya, 1972. – 664 с.
4. Анализ поверхности методом оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 420 с.
5. Бажин, В.Ю. Профессор И.Н. Белоглазов – основатель кафедры автоматизации технологических процессов и производств Горного университета / В.Ю. Бажин, А.Г. Воробьев, И.И. Белоглазов // Цветные металлы – 2020. – №7. – С.41-48.
6. Баранова, Н.В. Адсорбционное модифицирование металлизированных материалов / Н.В. Баранова, В.М. Кареев, С.А. Темникова, Л.И. Ворончихина // Цветные металлы – 2005. – № 9. – С. 50-54.
7. Баранова, Н.В. Гидрофобизация никелированных стеклянных микросфер поверхностно-активными веществами / Н.В. Баранова, Л.И. Ворончихина // Успехи современного естествознания – 2004. – №4. – С. 53-59.
8. Барбин, Н.М. Пирометаллургия меди (теория, практика, прикладная статистика, экономика) / Н.М. Барбин, В.П. Жуков, Г.В. Скопов, С.И. Холод // Под общей редакцией С.С. Набойченко. – Екатеринбург : Служба оперативной полиграфии Административно-хозяйственного управления Уральского отделения РАН, 2016. – 640 с.
9. Белоглазов, И.Н. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов / И.Н. Белоглазов, А.Г. Сырков – СПб: СПбГУ. 2011. – 72 с.

10. Бондаренко, Г.Г. Поведение композиционных холодных катодов на основе алюминия в тлеющем разряде / Г.Г. Бондаренко, А.П. Коржавый, Г.А. Чистяков // *Металлы* – 2005. – № 3. – С. 90 – 94.

11. Бортников, Н.С. Месторождения стратегических металлов Арктической зоны / Н.С. Бортников, К.В. Лобанов, А.В. Волков и др. // *Геология рудных месторождений* – 2015. – № 6. – С. 479–500.

12. Бортников, Н.С. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов России: состояние и перспективы развития / Н.С. Бортников, А.В. Волков, А.Л. Галямов и др. // *Геология рудных месторождений* – 2016. – № 2. – С. 97–119.

13. Бричкин, В.Н. Металлурги Горного университета: традиции на службе Отечеству, науке и производству / В.Н. Бричкин, А.Г. Воробьев, В.Ю. Бажин // *Цветные металлы* – 2020. – №10. – С. 4-13.

14. Быстров, Д.С. Нелинейные зависимости и свойства в системах содержащих наноструктурированные порошки алюминия / Д.С. Быстров, А.Г. Сырков, **Л.А. Журенкова**, В.В. Тарабан, И.К. Ярцев // «ФАГРАН-2008»: *Материалы конференции*. – Воронеж: Изд. «Научная книга», 2008. – С. 326-327.

15. Возняковский, А.П. Низкопороговая полевая электронная эмиссия из двумерных углеродных структур / А.П. Возняковский, Г.Н. Фурсей, А.А. Возняковский // *Письма в Журнал технической физики* – 2019. – Т. 45. – № 9. – С. 46-49.

16. Гинзбург, В.Л. О науке, о себе и о других / В.Л. Гинзбург. – М.: Издательство Физико-математической литературы, 2003. – 544 с. – ISBN 5-94052-061-8.

17. Голов, О.В. Синтез, строение и свойства низкоразмерных форм серебра, меди и висмута в пористом стекле: Дис. канд. хим. наук. / О.В. Голов //; СПбГТИ (ТУ). – СПб, 2016. – 101 с.

18. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // – М.: Мир. – 1976. – 541 с.

19. Грет, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грет – Л.: Мир, 1984. – 310 с.
20. Жабрев, В.А. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов / В.А. Жабрев – СПб.: Изд-во «Элмор», 2012. – 328 с.
21. **Журенкова, Л.А.** О взаимосвязи водоотталкивающих свойств и реакционной способности в процессе окисления наноструктурированных металлов на основе стали и алюминия / **Л.А. Журенкова**, И.В. Плескунов, Т.М. Магомедов, А.Г. Сырков, В.В. Тарабан // Записки Горного института – 2009. – Т. 182. – С. 241-245.
22. **Журенкова, Л.А.** Водоотталкивающие свойства наноструктурированного алюминия и изучение строения его поверхности методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии // Материалы XLVII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», посвященной 50-летию НГУ. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2009. – С. 216.
23. **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.
24. **Журенкова, Л.А.** Твердотельный гидридный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов как развитие метода адсорбционного модифицирования / **Л.А. Журенкова**, О.А. Дульнева, Д.А. Сырков // Сборник материалов Межвузовской студенческой конференции «Химия и химическое образование XXI века», посвященной Международному году химии. СПб, РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С. 78.
25. **Журенкова, Л.А.** Твердотельный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов через стадию адсорбционного модифицирования / **Л.А. Журенкова**, А.Г. Сырков, И.В. Пантюшин,

В.Ф. Туфрикова // «ФАГРАН-2010»: Материалы конференции. – Воронеж: Изд. «Научная книга», 2010. – С. 336-339.

26. Испытания металлов / Под ред. К. Нитцше. – М.: Металлургия, 1967. – 250 с.

27. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. / Е.Н. Каблов // Авиац. материалы и технологии – 2012. – №5. – С.7–17.

28. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т. Карлсон. – Л.: Машиностроение, 1981. – 432 с.

29. Кипер, Р.А. Свойства веществ : Справочник по химии / Р.А. Кипер – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

30. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1979. – 349 с.

31. Климова, В.В. Оценка воздействия технологических укладов на становление российской экономики [Электронный ресурс] / В.В. Климова // Экономический журнал. – 2010. – №19. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vozdeystviya-tehnologicheskikh-ukladov-na-stanovlenie-rossiyskoj-ekonomiki> (дата обращения: 23.02.2019).

32. Колесникова, А.М. Изучение сорбционной активности тонких пленок на основе стеарина на металлах [электронный ресурс] / А.М. Колесникова // Мат. конференции «Современная химическая физика» – 2014. – Режим доступа: <http://www.icp.ac.ru/conferences/old/Nanochem/Kolesnikova.html>, свободный. – Загл. с экрана.

33. Корнеев, С.И. Международный обзор рынка цветных металлов / С.И. Корнеев // Цветные металлы – 2020. – № 7. – С. 4-7.

34. Косолапова, Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 299 с.

35. Кузнецов, Н.Т. Основы нанотехнологии / Н.Т. Кузнецов [и др.] – М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний». 2014. – 397 с.

36. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР – 1940. – 188 с.

37. Кущенко, А.Н. Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения: Дис. канд. техн. наук / А.Н. Кущенко; СПГУ. – СПб, 2020. – 126 с.

38. Лазич, Ю.В. Тенденции и проблемы развития металлургической отрасли России / Ю.В. Лазич, И.Н. Попова // *Beneficium*. 2020. – №2 (35). – С. 16-24.

39. Малахов, А.И. Основы металловедения и теории коррозии / А.И. Малахов, А.П. Жуков. – М.: Высшая школа, 1978. – 191 с.

40. Меретуков, М.А. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М.А. Меретуков – М.: «Руда и металлы» (МИСИС), 2005. – 128 с.

41. Минеев, Г.Г. Теория металлургических процессов / Г.Г. Минеев – Иркутск: Издательство Иркутского государственного технического университета. – 2010. – 522 с.

42. Мюллер, Г. Газы высокой чистоты / Г. Мюллер – М.: Мир. – 1968. – 236 с.

43. Назарова, Е.А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Е.А. Назарова; Нац. минер.-сырьевой ун-т "Горный". – СПб., 2016. – 139 с.

44. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефедов. – М.: Мир, 1981. – 255 с.

45. Никифоров, В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов / В.М. Никифоров. – СПб: Политехника, 2006. – 382 с.

46. 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.

47. Пак, В.Н. Формирование электрическая проводимость низкоразмерных структур меди в пористом стекле / В.Н. Пак, О.В. Голов // Журнал общей химии – 2015. – Т. 85. – № 4. – С. 535-539.

48. Пантюшин, И. В. Твердотельный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов (Ni, Cu, Al) через стадию адсорбционного модифицирования: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / И. В. Пантюшин; СПбГГИ им. Г.В. Плеханова (ТУ) – СПб., 2010. – 149 с.

49. Парфин, Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфин – М.: Мир, 1986. – 488 с.

50. Патент № 2352643 Российская Федерация, МПК С21В 13/12. Способ восстановления металлов группы железа природным газом и устройство для его осуществления: № 2007126401/02, 2007.07.12: заявл. 12.07.2007: опубл. 20.04.2009 / Николаев А.В., Николаев А.А., Кирпичев Д.Е.; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – 10 с. : ил.

51. 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.

52. Плескунов, И.В. Развитие исследований низкоразмерных металлосодержащих систем от П.П. Веймарна до наших дней / И.В. Плескунов, А.Г. Сырков // Записки Горного института – 2018. – Т.231. – С.287-291.

53. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с.

54. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель – М.: Металлургия, 1986. – 462 с.

55. Прокопчук, Н.Р. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н.Р. Прокопчук, А.И. Глоба, И.О. Лаптик, А.Г. Сырков // Цветные металлы – 2021. – №6. – С.49-53.

56. Ремзова, Е.В. Нелинейность химико-физических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе: дис. канд. хим. наук: 02.00.21 / Е.В. Ремзова; ВГУ. – Воронеж, 2013. – 140 с.

57. Робертс, М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс – М.: Мир, 1989. – 359 с.

58. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский – М.: Химия, 1974. – 220 с.

59. Рудской, А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской – СПб.: Наука, 2007. – 185 с.

60. Сизяков, В.М. Получение порошков алюминия, магния и титана с использованием методов нанометаллургии / В.М. Сизяков – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. горный ин-т им. Г.В. Плеханова, 2008. – 95 с.

61. Силиванов, М.О. Возможности применения индикаторного метода для изучения и контроля физико-химических характеристик наноматериалов и нанопокровов / М.О. Силиванов, А.Н. Кущенко, Л.А. Ячменова // Нанозифика и наноматериалы: Сборник научных трудов. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского горного университета, 2019. – С. 244-249.

62. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л., «Химия», 1973. – 264 с.

63. Слинякова, И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение / И.Б. Слинякова, Т.И. Денисова – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

64. Слободов А.А. Единый подход к задачам (постановка и решение) расчета физико-химических равновесий / А.А. Слободов, В.И. Зарембо // VI Всес. шк.-сем. «Применение математических методов для описания и изучения



физикохимических равновесий». – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1989. – Т.1. – С. 59–60.

65. Слободов, А.А. Возможности и проблемы разработки баз термодинамических свойств индивидуальных веществ и водных растворов /А.А. Слободов [и др.] // Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы – Ходаковские чтения: Всероссийская конференция с международным участием – Дубна: Гос. университет «Дубна», 2019. – С. 145–149.

66. Слободов, А.А. Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических, природных и технологических систем / А.А. Слободов // Известия СПбГТИ (ТУ) – 2015. – №31(57). – С. 8–12.

67. Стратегия развития металлургической промышленности на период до 2030 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.minprom.gov.ru/activity/metal/strategy/2/> (дата обращения 10.01.2021).

68. Сырков А.Г. Гидридный синтез металлических веществ и соединений: теория метода, строение и реакционная способность твердых продуктов // Информационный бюллетень РФФИ. М.: РФФИ, 1994. – № 3. – 37с.

69. Сырков А.Г. Гидридный твердотельный синтез металлических веществ и его основные закономерности // Дис. докт. техн. наук. СПб: СПбГТИ (ТУ), 1998. – 347 с.

70. 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, И.В. Пантюшин // Записки Горного института. 2012. Т. 196. С. 373-376.

71. Сырков, А. Г. Устойчивость в процессе высокотемпературного окисления поверхностно-наноструктурированных металлов, полученных методом твердотельного гидридного синтеза / А. Г. Сырков, Л. А. Журенкова,

Е. В. Ремзова, В. Ф. Туфрикова // Конденсированные среды и межфазные границы – 2011. – Т. 13. – №3. – С. 345-347.

72. Сырков, А.Г. Академик Н.С. Курнаков как основоположник физико-химического анализа – научного фундамента для разработки новых металлических сплавов и материалов / А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук, А.Г. Воробьев, В.Н. Бричкин // Цветные металлы – 2021. – №1. – С. 77-83.

73. 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.

74. Сырков, А.Г. Восстановление молекулярно наслоенных галогенидов металлов в условиях твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, Д.В. Кожевников // Журнал общей химии – 1993. – Т.63. – №10. – С. 2385-2386.

75. 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.

76. Сырков, А.Г. Закономерности гидридного твердотельного синтеза металлических веществ и соединений / А.Г. Сырков // Журнал неорганической химии – 1993. – Т.38. – №5. – С. 753-759.

77. Сырков, А.Г. Методы физики и химии в получении наноструктурированных металлов и в нанотрибологии // Наноструктурированные металлы и материалы. (Спец. Выпуск журн. «Цветные металлы») – 2005. – №9. – С. 12-18.

78. Сырков, А.Г. Наноструктурированные защитные покрытия на металлических поверхностях / А.Г. Сырков, В.Ю. Бажин, Г.В. Коновалов, Л.А. Ячменова, Е.А. Назарова // Матер. Межд. Салона «Крым НИ-ТЕСН-2014». Севастополь, 2014. – С. 44.

79. Сырков, А.Г. Нанотехнологии и наноматериалы для минерально-сырьевого комплекса / А.Г. Сырков. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 130 с.

80. Сырков, А.Г. Нанотехнология и наноматериалы. Нелинейность свойств наноматериалов. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2015. – 186 с.

81. Сырков, А.Г. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты: учебное пособие / А.Г. Сырков, В.Ю. Бажин, А.С. Мустафаев; под редакцией Н.Р. Прокопчука. – Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2019. – 244 с.

82. Сырков, А.Г. Опыт разработки и внедрение наноструктурированных покрытий для защиты металлоконструкций на предприятии горной отрасли / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, С.И. Игнатъев, Е.В. Ремзова // Записки Горного института – 2007. – Т.173. – С. 237-239.

83. Сырков, А.Г. Оценка влияния температурного фактора на восстановление дихлорида никеля в аммиаке в процессе твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, **Л.А. Ячменова**, М.О. Силиванов, А.Н. Кущенко // Сборник научных статей по материалам V Международной научно-практической конференции «Инновационные идеи молодых исследователей» (11 мая 2021 г., г. Уфа). – Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2021. – С. 45-50.

84. Сырков, А.Г. Повышение жаростойкости металлов в процессе восстановления органогидридсилоксанами / А.Г. Сырков, **Л.А. Журенкова** // Сб. докладов Межд. Конф. «Металлургия-интехэко». М.: «Измайлово», 2012. – С. 121-123.

85. Сырков, А.Г. Синергетическое изменение трибохимических свойств меди в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности / А.Г. Сырков // Журнал общей химии – 2015. – Т. 85. – № 6. – С. 1043-1045.

86. Сырков, А.Г. Фундаментальные основы нанотехнологии металлов / А.Г. Сырков // Цветные металлы – 2004. – №.4. – С.67-71.

87. Сырков, А.Г. Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями / А.Г. Сырков, В.Р. Кабиров, А.П. Помогайбин, Нго Куок Кхань // Конденсированные среды и межфазные границы – 2021. – Т.23. – №2. – С. 282-290.

88. 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.

89. Сырков, А.Г. Высокогидрофобные наноструктурированные металлические порошки и осцилляции их водоотталкивающих свойств / А.Г. Сырков, Т.Г. Вахренева, **Л.А. Журенкова**, В.В. Тарабан. // Материалы Российско-немецкой конференции по физике твердого тела – Астрахань: Изд. АГУ, 2009. – С. 26-31.

90. Толкачев, С.С. Таблицы межплоскостных расстояний / С.С. Толкачев – Л.: Химия, 1968. – 132 с.

91. Трепнел, Б. Хемосорбция / Б. Трепнел – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.– 326 с.

92. Фадеев, Д.В. Влияние газовой среды на адсорбционные и трибологические свойства металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза / Д.В. Фадеев, В.Р. Кабиров, **Л.А. Ячменова**, А.Г. Сырков // Труды Международного форума «Проблемы недропользования». СПб.: 2015. – С. 62–63.

93. Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» // СЗ РФ. – 2002. – №2. – Ст. 133. – С. 739–777.

94. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман – М.: Химия, 1980. – 416 с.

95. Хаджинов, А.С. Кинетика и механизм взаимодействия окислов железа с метаном / А.С. Хаджинов, П.С. Харламин, Н.С. Хаджинова // Тезисы

доклада IX Всесоюзного совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле – Черноголовка – 1986. Т.2. – С.159-160.

96. Хананашвили, Л.Н. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.Н. Хананашвили, К.А. Андрианов – М.: Химия, 1983. – 380 с.

97. Ч. Пул-мл, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии – М.: Техносфера, 2007. – 375 с.

98. Чиркст, Д.Э. Содружеству металлургов и химиков Горного института свыше 230 лет // Записки Горного института – 2006. – Т.169. – С. 7-15.

99. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 599 с.

100. Шалыгин, Л.М. Научная школа металлургов Санкт-Петербургского горного института (к 300-летию Санкт-Петербурга и 230-летию первого в Петербурге высшего учебного заведения) / Л.М. Шалыгин, В.М. Сизяков // Цветные металлы – 2003. – №7. – С. 4-13.

101. Шаповалов, А.Н. Теория металлургических процессов: Учебно-методическое пособие. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015. – 91 с.

102. Ярошенко, Ю.Г. Модернизация технологий цветной металлургии – приоритетный путь решения экологических проблем / Ю.Г. Ярошенко // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 137-143.

103. Ячменова, Л.А. Твердотельный гидридный синтез металлов - перспективный путь переработки минерального сырья и наноструктурного регулирования свойств материалов / Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков, А.Н. Кущенко, Н.С. Цыва // Сб. научных трудов Межд. форума-конкурса «Проблемы недропользования». СПб.: СПГУ, 2018. – С. 119–123.

104. Anderson K., Scheel J. The production of Iron Carbide. Iron and Steelmaker, Jane. 1997. – P.25-30.

105. Carbon price signals through taxes // Taxing Energy Use 2019. — OECD, 2019-11-07. — P. 66–104.

106. Catalog Handbook of Fine Chemicals. – Aldrich Chemical Company – 1990/91. – 2150 p.
107. Duarte, P. Production of high-carbon directly reduced iron at Tenova Hyl / P.Duarte, J.Becerra // *Chernye Metally* – 2016. – № 6. – P.24-30.
108. Ehrlich, C. Activated chemisorption of molecules / C. Ehrlich, C.N. Stewart // *Chem. Phys. Letters*. – 1972. – V.16, N1. – P. 203–210.
109. Lai, S.L. Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements / S.L. Lai, J.R.A. Carlsson, L.H. Allen // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 1098–1100.
110. Leontiev, L.I. Analysis, processing and use of industrial wastes of metallurgical production / L.I. Leontiev, O.Yu. Sheshunov, I.V. Nekrasov // *Complex usage of mineral raw materials* – 2014. – № 4. – P.8-25.
111. Makhova, L.V. Influence of the Heteroatomic Interaction Between Metal and Nitrogen on Tribochemical Properties of Copper with Adsorbed Quaternary Ammonium Compounds / L.V. Makhova, A.G. Syrkov, **L.A. Yachmenova**, M.M. Brzhezinskaya // *Smart Nanocomposites*. – 2015. – Vol. 6. – N 1. – P. 39-42.
112. Moulder, J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder. – Publ. By Physical Electronics. Minnesota. USA, 1995. – 261 p.
113. Petrov, G.V. Extraction of platinum metals during processing of chromium ores from dunnite deposits / G.V. Petrov, Ya.M. Shneerson, Yu.V. Andreev // *Journal of Mining Institute*. – 2018. – V.231. – P. 281-286.
114. Philipp Schmidt-Thomé, Johannes Klein. Climate change adaptation in practice : from strategy development to implementation Publisher: Chichester, West Sussex, UK : John Wiley & Sons Inc. – 2013. – 344 p.
115. Pleskunov, I.V. Innovative methods of processing and analysis of metal-containing raw materials based on adsorption phenomenon / I.V. Pleskunov, A.G. Syrkov, **L.A. Yachmenova**, A.S. Mustafaev // *Innovation-based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects – 11-th Conference of the Russian-German Raw Materials*. – 2018. – №1. – P.341-351.

116. Pleskunov, I.V. Quantum-Chemical Modeling of Quaternary Ammonium Compounds for Modification of Metal Surface / I.V. Pleskunov, V.R. Kabirov, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // *New Materials Preparation, Properties and Applications in the Aspect of Nanotechnology*. – 2020. – P. 75-85 (Chapter 8).

117. Powder Diffraction File Search Manual Alphabetical Listing / Inorganic Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – 1973. – 543 p.

118. Ralys R.V. Deriving properties of low-volatile substances from isothermal evaporation curves / R.V. Ralys, A.A. Uspenskiy, A.A. Slobodov // *Journal of NonEquilibrium Thermodynamics*. – 2016. – V.41. – N1. – P. 3–11.

119. Schenck, J. Potentials of direct and smelting reduction processes for an efficient application in Europe / J.Schenck, H.B.Lungen // *Chernye Metally*. – 2017. – № 2. – P.25-31.

120. Slobodov, A.A. Effect of Temperature on Solid-state Hydride Metal Synthesis According to Thermodynamic Modeling / A.A. Slobodov, A.G. Syrkov, **L.A. Yachmenova** // *Journal of Mining Institute*. – 2019. – V.239. – P. 550–555.

121. Syrkov, A.G. Dispersed iron obtaining by the method of solid state hydride synthesis and the problem of hydrophobicity of metal / A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // *CIS Iron and Steel Review*. – 2021. – V. 21. – P.16-22.

122. Syrkov, A.G. Surface–Nanostructured Metals and Their Tribochemical Properties (Book Chapter) / A.G. Syrkov // *Smart Nanoobjects: from laboratory to industry* / Ed. by K. Levine. – NY: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 214 p.

123. Syzyakov, V.M. About the Role of Hydrated Calcium Carboaluminates in Improving The Technology of Complex Processing of Nephelines / V.M. Syzyakov, V.N. Brichkin // *Journal of Mining Institute*. – 2018. – V.231. – P. 292-298.

124. Teipel, U. *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization*. – Weinheim: WileyVCH, 2005. – P. 7–27, 203–226, 450–457, 509–528.

125. URL: <https://mmcintergeo.ru/kingush/>

126. URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0-795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i.pdf>.

127. URL: [https://ugmk.com/upload/medialibrary/d8c/Obzor-rynka-medi\\_1-kv-2021.pdf](https://ugmk.com/upload/medialibrary/d8c/Obzor-rynka-medi_1-kv-2021.pdf).

128. **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.



**СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА*****РИСУНКИ***

Рисунок 1.1 – Условная зависимость физико-химических свойств материала от характерного размера структуры

Рисунок 1.2 – Зависимость температуры плавления алюминия от размера его частиц

Рисунок 1.3 – Прогнозируемый мировой рост спроса на металлы для батарейно-аккумуляторного сектора промышленности к 2030 г. (возрастание в количестве раз)

Рисунок 1.4 – Прогнозируемая динамика цен на медь до 2024 г.

Рисунок 1.5 – Распределение потребления меди в составе продукции

Рисунок 1.6 – Структура производства медных катодов (за 3 месяца 2021 г.)

Рисунок 1.7 – Экспорт меди в составе готовой продукции (за 3 месяца 2021 г.)

Рисунок 1.8 – Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов различной прочности монооксидом углерода

Рисунок 1.9 – (а) Зависимость степени восстановления до металла ( $\alpha$ ) и изменения магнитного потока ( $\Phi$ ) от времени восстановления NiO метаном: 1 – 500 °С, 2 – 535 °С; (б) зависимость степени восстановления от времени на начальном участке взаимодействия NiO и CH<sub>4</sub> (500 °С)

Рисунок 1.10 – Схематичное изображение твердого металлического продукта с хемосорбированными молекулами SiH<sub>4</sub>

Рисунок 1.11 – Изменение во времени степени восстановления никеля парами МДХС (○-NiO, ●- NiCl<sub>2</sub>)

Рисунок 2.1 – Установка для твердотельного синтеза с реактором проточного типа: 1– реактор, 2 – поток отходящих газов, 3 – теплоизоляционный кожух, 4 – нагревательный элемент, 5 – термопара, 6 – образец (металл или хлорид металла), 7 – сетка, 8 – восстановитель-модификатор (ГКЖ)

Рисунок 2.2 – Реактор для синтеза укрупненных партий металлических продуктов

Рисунок 3.1 – Временная зависимость убыли массы шестиводного дихлорида никеля при термообработке в токе аргона особой чистоты

Рисунок 3.2 – Зависимость степени восстановления дихлорида никеля (фракция 0,6-0,8 мм) от расхода аргона - носителя паров МДХС

Рисунок 3.3 – 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); в – оксида Cu (II); д – Оленегорского суперконцентрата

Рисунок 3.4 – Зависимость изменения потенциала Гиббса при восстановлении соединений металлов гидридами от температуры

Рисунок 3.5 – Влияние температурного фактора на восстановление дихлорида никеля в аммиаке

Рисунок 3.6 – Восстановление  $\text{CuCl}_2$  в атмосфере  $\text{CH}_4$  в диапазоне температур 300-1000 К

Рисунок 3.7 – Зависимость  $\alpha$  от времени взаимодействия с МДХС и  $\text{CH}_4$  при разных температурах ТГС ( $\Phi$  – величина магнитного потока, измеренная in situ микровеберметром Ф5050)

Рисунок 3.8 – Аппроксимация экспериментальных данных: а) на кр. 1 рисунка 3.7 уравнением «сжимающейся сферы» (■) и уравнением Рогинского-Шульц (●) – прямая 1; б) относящихся к кр. 2 рисунка 3.7, уравнениями:  $k\tau = \frac{\alpha}{1-\alpha}$  (●),  $k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  (■)

Рисунок 3.9 – Результаты аппроксимации экспериментальных кинетических данных восстановления до металла: а) уравнением Рогинского-Шульц в линейной форме для реакций: 1 – NiO с  $\text{CH}_4$  (500 °С), 2 – NiO с  $\text{CH}_4$  (535 °С), 3 –  $\text{FeCl}_2$  с  $\text{SiH}_4$  (340 °С), 4 –  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{NH}_3$  (450 °С); б) уравнением «сжимающейся сферы» в линейной форме для реакции NiO с  $\text{CH}_4$

Рисунок 4.1 – Схема химических превращений в ТГС металлов по патенту РФ № 2570599

Рисунок 4.2 – Схема ТГС металлического продукта из твердых соединений Ni, Fe, Cu

Рисунок 4.3 – Дифрактограммы образцов Cu/ПС, металлизированных методом ТГС, с содержанием меди: 1-3,0 ммоль/г, 2-3,4 и 2,7 ммоль/г

Рисунок 4.4 – Электронно-микроскопический снимок поверхности пластин Cu/ПС

### **ТАБЛИЦЫ**

Таблица 1.1 – Сравнение уровня производства металлов в 2007 и в 2020 гг., тыс. т

Таблица 1.2 – Мировое производство железа методом прямого восстановления, млн. т

Таблица 1.3 – Термохимические характеристики гидридов элементов

Таблица 1.4 – Влияние природы металла и вида соединения на продолжительность в  $\text{CH}_4$  ( $V_{\text{CH}_4} = 0.5$  л/мин)

Таблица 1.5 – Температурные интервалы восстановления Ni, Cu, Fe до металла в ТГС и термическая устойчивость исходных гидридных реагентов RH

Таблица 1.6 – Сравнительные характеристики исходной стали 3 (Ст) и образцов стали 3, модифицированных Алкамоном (А) и/или Триамоном (Т)

Таблица 3.1 – влияние размера частиц дихлорида никеля на степень восстановления до металла ( $\alpha$ ) при расходе газа-носителя паров МДХС 300 мл/мин за 100 мин

Таблица 3.2 – Значения энергии активации восстановления дихлорида никеля до металла

Таблица 3.3 – Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) дихлоридов меди [120] и никеля в аммиаке по данным эксперимента и термодинамического моделирования

Таблица 3.4 – Мольные отношения реагентов при восстановлении до металла (М) меди в метане по данным эксперимента и термодинамического моделирования

Таблица 4.1 – Характеристики\* металлических продуктов, полученных при разных режимах

Таблица 4.2 – Примеры постоянства состава твердых продуктов синтеза

Таблица 4.3 – Влияние режима ТГС на содержание углерода и отношение C/Si в твердых продуктах

Таблица 4.4 – Влияние на влагопоглощение Al-образцов обработки поверхности в парах ГКЖ-94 и аммониевых соединений

Таблица 4.5 – Влияние поверхностного модифицирования при комнатной температуре на влагопоглощение и окисление дисперсного никеля ПНК-УТЗ

Таблица 4.6 – Влияние обработки в метане (очищенном и осушенном природном газе) на влагопоглощение карбонильного никеля и его дисперсность при хранении

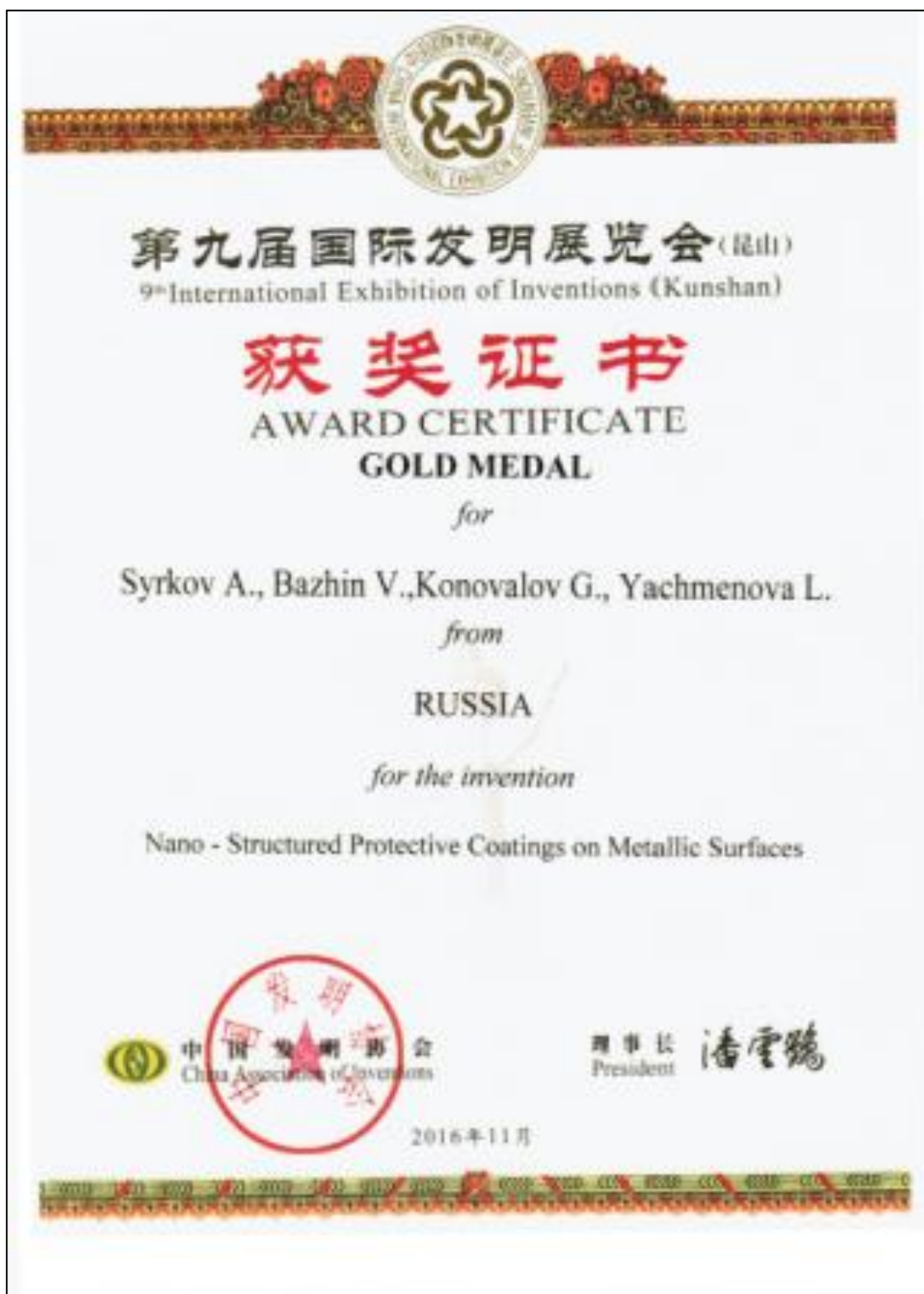
Таблица 4.7 – Влияние поверхностного модифицирования никеля катодного на влагопоглощение (V), стойкость к статическому воздействию воды и 3% раствора NaCl

Таблица 4.8 – Эмиссионные характеристики образцов

Таблица 4.9 – Влияние модифицирования поверхности стали на скорость коррозии образцов в воздушной атмосфере СОФ, содержащей агрессивные примеси HCl, KCl, SO<sub>2</sub> на уровне 0,04-0,50 мг/м<sup>3</sup>

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Диплом за разработку «Наноструктурированные защитные покрытия на металлических поверхностях» (Куньшань, КНР, 2016 г.)



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Диплом за разработку «Наноструктурированные высокогидрофобные металлы» (Санкт-Петербург, Россия, 2015 г.)



**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

**Диплом от Лиги выдающихся изобретателей Тайваня (Нюрнберг,  
Германия, 2016 г.)**



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Диплом (Женева, Швейцария, 2017 г.)





## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Диплом (Севастополь, Россия, 2014 г.)



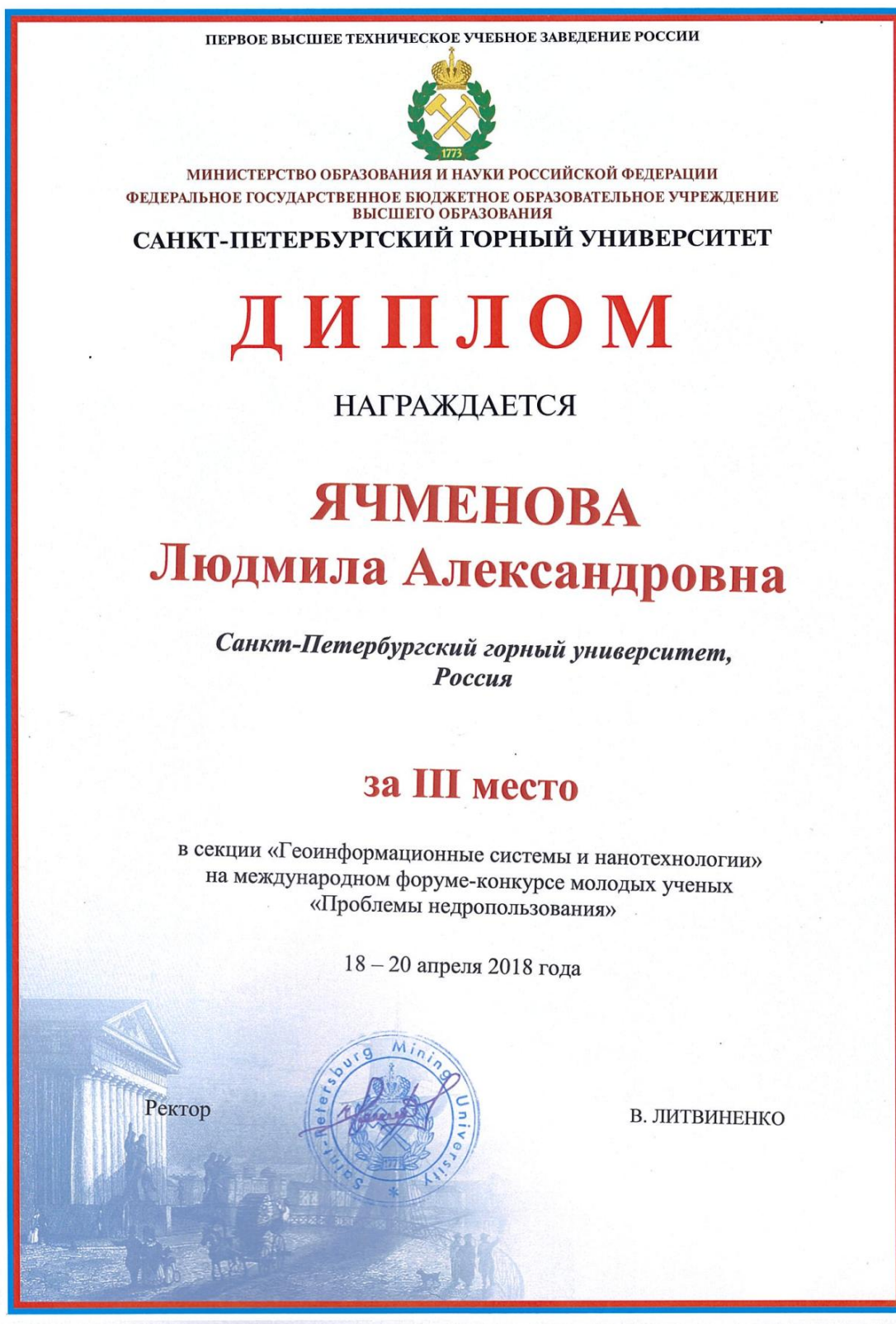
## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Диплом за доклад на Международном форуме-конкурсе молодых ученых  
«Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, Россия, 2009 г.)



## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Диплом за доклад на Международном форуме-конкурсе молодых ученых  
«Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.)



## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### Акт внедрения результатов НИР



ООО «Ай Эм Си Монтан» / LLC «IMC Montan»  
 тел.: +7 (495) 250 67 17;  
 consulting@imcgroup.ru  
 www.imcmontan.ru

Адрес: 125047, г. Москва, ул. Чаянова 22 стр. 4  
 ИНН 7706793450 КПП 770601001  
 ОКВЭД: 74.14, 74.11 ОКАТО 45286596000  
 ОГРН 1137746364062



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Ай Эм Си Монтан»

к.э.н. С.Б. Никишичев

03.03.2021г.

#### АКТ

#### внедрения результатов НИР

Настоящий акт составлен в том, что научно-исследовательская работа (НИР) «Разработка методов получения поверхностно-модифицированных меди и никеля для улучшения коррозионной стойкости и эксплуатационных характеристик металла», выполненная под руководством профессора А.Г. Сыркова, проводилась в рамках научно-технического сотрудничества между Кингашской горно-рудной компанией, ООО «Ай Эм Си Монтан» и Санкт-Петербургским горным университетом (СПГУ) для обеспечения выполнения госконтракта №14577.21.0127 по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и совместных хозяйственных договоров.

Основные научные положения кандидатских диссертаций Ячменовой Л.А. и Плескунова И.В. (руководитель – проф. СПГУ Сырков А.Г.), подготовленных в рамках этого сотрудничества были внедрены в проект строительства горно-металлургического комбината на Кингашском кобальт-медно-никелевом месторождении, Красноярский край, для достижения целей повышения коррозионной устойчивости и стойкости к статическому воздействию воды получаемых никеля и меди. Для расширенного применения, в том числе в металлургическом секторе Кингашской ГРК, полезны результаты подтвержденные независимо в ОАО «Белгорхимпром», в ПАО «Лукойл», НИИ «Энергосталь», ООО «МК Констракшн», ООО «ГСК – Шахтпроект», компании GMS (Москва):

- разработанные способы защиты от коррозии и увеличения в 1,5-2 раза стойкости к статическому воздействию воды для листов катодного никеля (совместно с Плескуновым И.В.) и меди катодной, а также способ получения перспективных для изготовления холодных катодов - металлизированных медью, согласно патенту РФ №2570599, пластин пористого стекла ПС [Цветные металлы №5 (2021)] (аспирант Ячменова Л.А.).

- апробированные на предприятиях минерально-сырьевого комплекса способы пассивации и гидрофобизации поверхности компактных металлов, включая листы никеля катодного, согласно патенту РФ №2425910, а также (совместно с Ячменовой Л.А.) способ стабилизации размера частиц при хранении и эксплуатации карбонильного никеля ПНК – УТЗ путем обработки гидридными реагентами, что позволяет повысить на 50-80% цену порошка никелевого карбонильного при его реализации на мировом рынке (соискатель Плескунов И.В.) Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 10 млн. руб/год.

Руководитель департамента по оценке горных проектов

к.э.н. А.В. Жура

## ПРИЛОЖЕНИЕ К

## Акт внедрения результатов НИР



Geological Mining Consulting

ООО «Джи Эм Си» г. Москва, тел. +7(499) 390 12 14, www.gmc.consulting.ru, e-mail: consulting@gmc.consulting.ru

27 мая 2020 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ООО «Джи Эм Си»

А.В. Дворников

АКТ  
внедрения результатов НИР

Настоящий акт составлен в том, что научно-исследовательская работа (НИР) «Разработка поверхностно-модифицированных металлов, присадок и методов их контроля для улучшения характеристик трансмиссии и защиты от коррозии оборудования горно-строительных и перерабатывающих производств», выполненная под руководством профессора А.Г. Сыркова, проводилась в рамках научно-технического сотрудничества между Санкт-Петербургским горным университетом (СПГУ) и ООО «Джи Эм Си» (Москва) для обеспечения выполнения госконтракта №14.577.21.0127 по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и совместного хоздоговора 18017у.

Основные научные положения кандидатских диссертаций Кущенко А.Н. и Ячменовой Л.А. (руководитель – проф. Сырков А.Г.), подготовленных в рамках этого сотрудничества, использованы в ООО «Джи Эм Си» и рекомендованы к внедрению для увеличения ресурса работы трансмиссии, защиты промышленного оборудования и отбора наиболее эффективных присадок к смазочным составам для производств ООО «К-Поташ Сервис». Для расширенного практического применения полезны результаты, подтвержденные независимо на предприятиях-заказчиках РБ (ОАО «Белгорхимпром», «Славкалий», БГТУ и др.), в ПАО «Лукойл» (г. Буденновск, РФ), в НИИ «Энергосталь» (СПб, РФ), ООО «МК Констракшн» и ООО «ГСК-Шахтпроект» (Москва):

- повышение в 10-15 раз уровня гидрофобности и органофильных свойств Cu- и Fe-присадок, удовлетворяющих стандартам NSF; разработка методик контроля и отбора эффективных присадок к индустриальным смазкам с использованием длительных (не менее 200 ч) лабораторных испытаний образцов, модифицированных аммониевыми и кремнийгидридными препаратами, и термодинамического моделирования получения присадок (аспирант Кущенко А.Н.)

- разработка способа получения металлов (железо, медь), защищенного патентом РФ №2570599, с химически и биологически инертной карбосилоксановой пленкой на поверхности, повышение устойчивости металла к солевой коррозии в условиях производства пищевой соли в 1,5-2 раза; апробация методик наслаивания разноразмерных молекул модификаторов и твердотельного гидридного синтеза металлических присадок к защитным покрытиям, которые удовлетворяют требованиям международного стандарта NSF International (не содержит ароматизаторов, примесей Pb, Sb, Cd или Ni), - (аспирант Ячменова Л.А.)

Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 8 млн. руб/год. Проведенные научные исследования имеют народнохозяйственное и социальное значение.

Главный инженер, к.т.н.

А.А. Твердов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Л

### Представление научно-технического отчета о выполнении хоздоговора №18017у на Научно-техническом совете Санкт-Петербургского горного университета (15.10.2018)

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ  
21-я линия, д.2  
Санкт-Петербург, 199106,  
Россия



21<sup>st</sup> Line, 2  
Saint-Petersburg, 199106,  
Russia

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**НАУЧНО - ТЕХНИЧЕСКИЙ СОВЕТ**

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 2

ЗАСЕДАНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СОВЕТА

ФАКУЛЬТЕТА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ГУМАНИТАРНЫХ ДИСЦИПЛИН

ОТ 15 ОКТЯБРЯ 2018 ГОДА

Председатель – декан ФФигД доц. Маховиков А.Б.

Секретарь – доцент Ломакина Е.С.

ПРИСУТСТВОВАЛИ:

Члены совета: зав.каф. социологии и психологии Вахнин Н.А., зав.каф. высшей математики Господариков А.П., зав.каф. начертательной геометрии и графики Игнатьев С.А., зав.каф. информатики и компьютерных технологий Маховиков А.Б., зав.каф. философии Микешин М.И., зав.каф. общей и технической физики Мустафаев А.С., зав.каф. физического воспитания Руденко Г.В., зав.каф. истории Рудник С.Н., зав.каф. иностранных языков Шишук Ю.М., зав.каф. русского языка и литературы Щукина Д.А.

#### ПОВЕСТКА ДНЯ

Представление научно-технического отчета о выполнении хоздоговора № 18017у.

Докладчик – проф. каф. ОТФ Сырков А.Г.

**СЛУШАЛИ:** сообщение профессора Сыркова А.Г., научного руководителя хоздоговора № 18017у “Разработка коррозионно-стойких присадок и смазок для трансмиссии оборудования цеха пищевой соли”, о завершении 5-го этапа хоздоговора.

**ПОСТАНОВИЛИ:** считать задание по 5-му этапу хоздоговора №18017у выполненным в соответствии с календарным планом. На основе изучения защитных нанопленок на металлах методами РФЭ-, EDX-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа отобраны наиболее эффективные нанопокртия для антикоррозионной защиты оборудования цеха пищевой соли. Опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах (2 в изданиях ВАК, 3 статьи индексированы в базах WoS и Scopus). Успешно защищена кандидатская диссертация 10.10.2018 в СПбГТИ(ТУ). Результаты внедрены на производстве.

Председатель НТС

Секретарь НТС

А.Б. Маховиков

Е.С. Ломакина

## ПРИЛОЖЕНИЕ М

## Определение удельной поверхности Al в Центре «Химическая сборка новых материалов», СПбГИ (ТУ)

SoftSorbi-II ver.1.0, прибор №2624

Распечатано 11.04.2017 11:29

### Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ

Дата	Время	Оператор
10.04.17	15:10 - 16:19 всего: 01:08	Ищенко

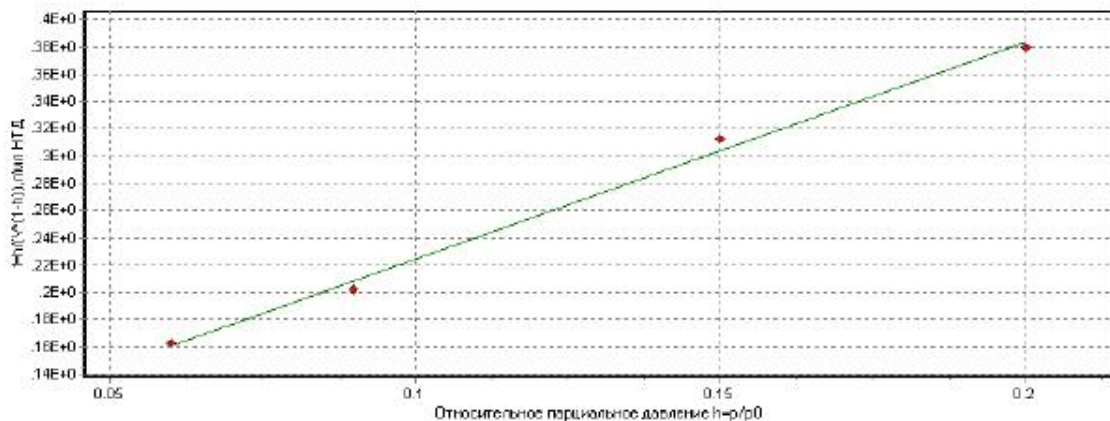
Образец	
Наименование	ПАП-2
Масса	2.0321 г
Влажность	0.00 %
Сухая масса	2.0321 г
Термотренировка	не проводилась в приборе

Использованная градуировка	
Наименование	081008_152320 гсо 2.82
Вид градуировки	относительная
Аттестованная Ауд	2.82 м <sup>2</sup> /г

Адсорбат	Азот	Атмосферное давление	738.0 мм рт.ст.
		Давление насыщ. пара	760.0 мм рт.ст.

Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	2.62 ± 0.10 м <sup>2</sup> /г
Удельный объем монослоя	0.6018 мл НТД/г
Константа БЭТ	25.76
Наклон к прямой $f=k \cdot h+b$	1.597E+0±6.017E-2 г/мл НТД
Отсекаемый отрезок $b$ прямой $f=k \cdot h+b$	6.451E-2±8.195E-3 г/мл НТД
Коэффициент корреляции	0.9979

$h=p/p_0$	$V$ , мл НТД/г	$S$ , В*с	$K$ , (мл НТД)/(В*с)
0.09	0.49	89.787	0.0111
0.06	0.39	78.055	0.0102
0.15	0.57	81.617	0.0141
0.20	0.66	78.233	0.0171



## ПРИЛОЖЕНИЕ Н

## Определение удельной поверхности Ni в Центре «Химическая сборка новых материалов», СПбГТИ (ТУ)

SoftSorbi-II ver. 1.0, прибор №2624

Распечатано 11.04.2017 13:02

### Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода BET

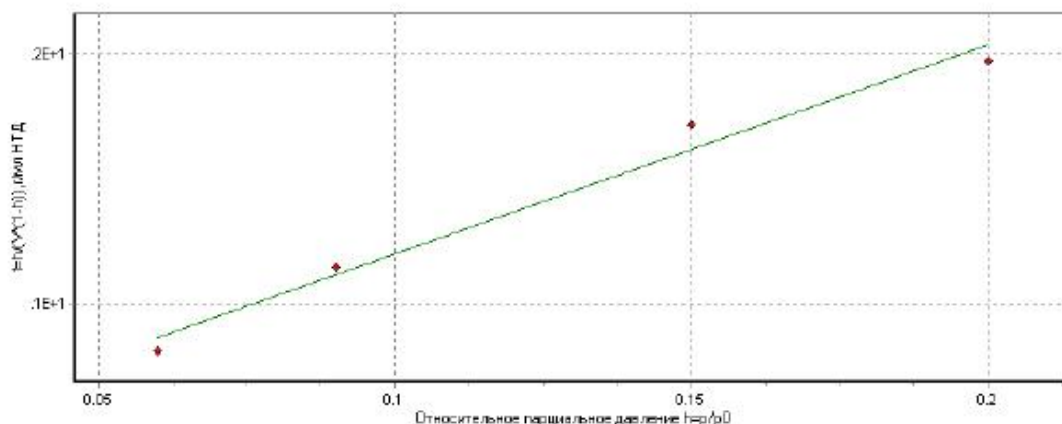
Дата	Время	Оператор
10.04.17	13:07 - 14:14 всего: 01:07	Ищенко

Образец		Используемая градуировка	
Наименование	Ni	Наименование	081008_152320_гсо_2.82
Масса	5.3989 г	Вид градуировки	относительная
Влажность	0.00 %	Аттестованная Ауд	2.82 м2/г
Сухая масса	5.3989 г		
Термотренировка	не проводилась в приборе		

Адсорбат	Азот	Атмосферное давление	763.0 мм рт.ст.
		Давление насыщ. пара	760.0 мм рт.ст.

Полная удельная поверхность (модель BET, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	0.50 ± 0.04 м2/г
Удельный объем монослоя	0.1143 мл НТД/г
Константа БЭТ	24.18
Наклон к прямой $f=k \cdot h + b$	8.386E+0 ± 7.213E-1 г/мл НТД
Отсекаемый отрезок b прямой $f=k \cdot h + b$	3.618E-1 ± 9.825E-2 г/мл НТД
Коэффициент корреляции	0.9891

$h=p/p_0$	V, мл НТД/г	S, В*с	K.(мл НТД)/(В*с)
0.09	0.09	42.007	0.0111
0.06	0.08	41.729	0.0102
0.15	0.10	39.464	0.0141
0.20	0.13	40.078	0.0171





## ПРИЛОЖЕНИЕ О

Термодинамические данные для моделирования в системе  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$ Таблица О.1 – Термодинамические данные для решения задачи моделирования в системе  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$  [37, 120]

№	Вещество	Мол. масса	$\Delta_f G^\circ_{298}$	$S^\circ_{298}$	k			
6	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53.49120	-202.97	94.6	3			
<b>Фаза/<math>C_p(T)</math></b>								
		$\Delta_{tr} H^\circ$	$T_{tr}$	a	b	c	d	e
	$c_1$	-314.43	.4577	38.45	161.30	0	0	0
	$c_2$	3.95	.7932	34.75	111.51	0	0	0
	l	15	.850	180	0	0	0	0
3	$\text{Cu}_4\text{Si}$	86.77890	-85.800	46.900	2			
	$c_1$	-86.200	1.26500	53.572	3.774	-.8837	.000	.0000
	l	43.900	1.50000	79.914	.000	.0000	.000	.0000
9	$\text{HCl}$	36.46064	-95.299	186.7	1			
	g	-92.307	2.500	24.43	8.49	0.209	-1.46	0
21	$\text{NH}_3$	17.03056	-16.48	192.659	1			
	g	-46.11	2.500	24.73	38.91	-0.008	-7.36	0
$\Delta_{tr} H_1^\circ = \Delta_f H^\circ_{298}$								
$C_p(T) = a + b \cdot T_n + c/T_n^2 + d \cdot T_n^2 + e/T_n^3$ , $T_n = T/1000$								
[T]=K ([T <sub>n</sub> ]=kK); [ $\Delta H$ ]=[ $\Delta G$ ]=kJ/mol; [S]=[C <sub>p</sub> ]=J/(mol*K)								

## ПРИЛОЖЕНИЕ П

## Дифрактограммы исходного и модифицированного Al-порошка (ПАП-2)

before heating – до нагревания;

after heating – после нагревания в печи (1173 К, 300 с)

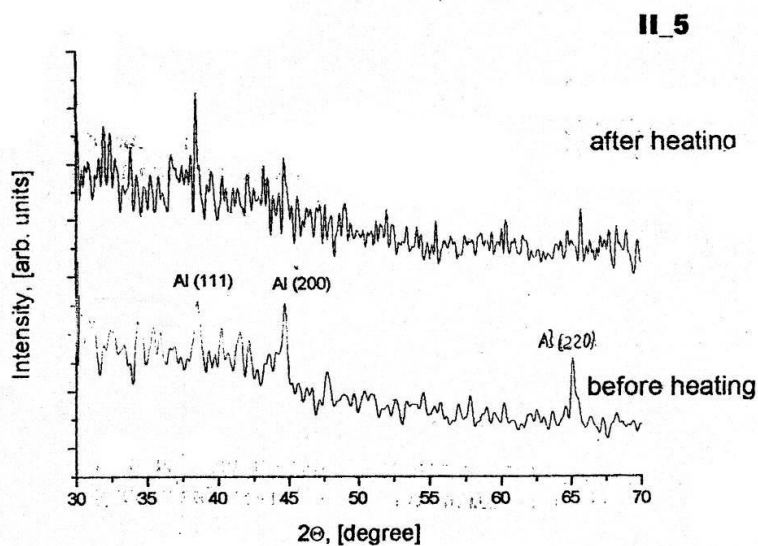


Рисунок П.1 – Дифрактограмма II\_5 исходного порошка ПАП-2

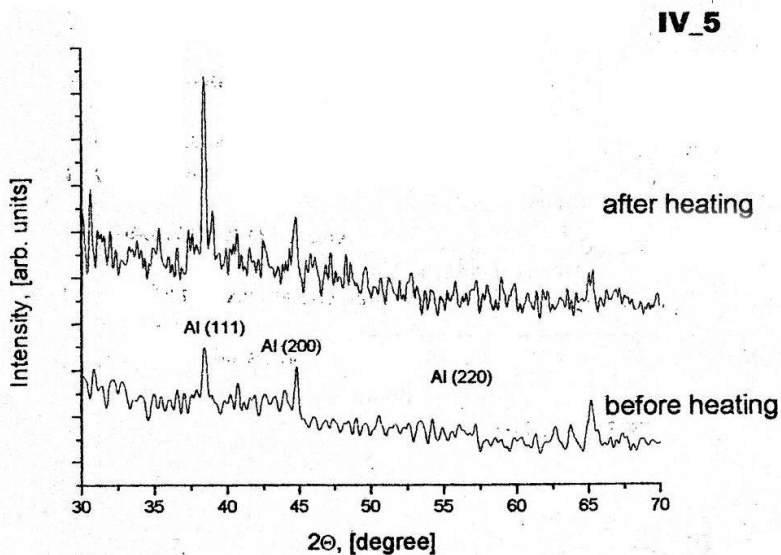


Рисунок П.2 – Дифрактограмма IV\_5 – ПАП-2/А (обработан алканом)

# ПРИЛОЖЕНИЕ Р

## Паспорт на Алкамон ОС-2

УДК 677.041.42:006.354

Группа Л23

**М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й     С Т А Н Д А Р Т**
**АЛКАМОН ОС-2****Технические условия**

Alkamon OS-2. Specifications

**ГОСТ  
10106—75**

ОКП 24 8223 0000

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт распространяется на алкамон ОС-2 — катионное вспомогательное вещество. Алкамон ОС-2 — густая вязкая масса от желтого до желто-коричневого цвета — предназначен для применения в качестве мягчителя и антистатика в текстильной и трикотажной промышленности, в деревообрабатывающей промышленности и промышленности химических волокон в качестве антистатика.

Алкамон ОС-2 относится к биологически «мягким» препаратам (степень биологического окисления в сточных водах 80 %).

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

### 1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1а. Алкамон ОС-2 должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

**(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

1.1. По физико-химическим показателям алкамон ОС-2 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице.

Наименование показателя	Норма
1. <b>(Исключен, Изм. № 3).</b>	
2. Внешний вид водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	Мутный, без капель масла. Допускается опалесценция раствора
3. рН водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	3,5—5
4. Массовая доля связанного азота, %	2,0—2,6
5. Разность устойчивости окраски к «поту» между окрашенными образцами миткаля, обработанными и необработанными алкамоном ОС-2, в баллах (оценка по закрашиванию белого миткаля)	1

**(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

### 2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Приемка — по ГОСТ 6732.1.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

Издание официальное

 Перепечатка воспрещена  
 © Издательство стандартов, 1975  
 © ИПК Издательство стандартов, 1999  
 Переиздание с Изменениями

Знак опасности груза — по ГОСТ 19433 (класс 9, подкласс 9.1, категория 9.1.5, классификационный шифр 9153).

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

4.3. Транспортирование — по ГОСТ 6732.5.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

4.4. Алкамон ОС-2 хранят в складских помещениях в упакованном виде.

## 5. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

5.1. Изготовитель гарантирует соответствие продукции требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий хранения.

5.2. Гарантийный срок хранения алкамона ОС-2 — один год со дня изготовления.

**(Измененная редакция, Изм. № 2).**

## 6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Алкамон ОС-2 — горючее вещество. Температура вспышки — 133 °С, температура воспламенения — 152 °С, температура самовоспламенения — 327 °С. Огнетушащие средства: химическая пена, водяной пар, песок.

Предельно допустимая концентрация алкамона ОС-2 в водоемах санитарно-бытового пользования составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

6.2. Алкамон ОС-2 — вещество умеренно опасное, 3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007, обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Помещение, где проводится работа с продуктом, должно быть оборудовано общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией. Ежедневно следует проводить влажную уборку помещения. Места возможного паровыделения должны быть оборудованы местными отсосами.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

6.3. При отборе проб, испытании и применении продукта следует применять индивидуальные средства защиты от попадания продукта на кожные покровы, слизистые оболочки глаз, органы дыхания и пищеварения по ГОСТ 12.4.011 и ГОСТ 12.4.103. С кожи и слизистых оболочек продукт удаляют водой.

Газообразные и твердые отходы в производстве отсутствуют, а жидкие отходы (сточные воды) проходят очистку на заводских очистных сооружениях.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

**ПРИЛОЖЕНИЕ С**  
**Паспорт на ГКЖ-94**

Паспорт № \_\_\_\_\_

Изготовитель \_\_\_\_\_

Наименование продукта Жидкость гидрофобизирующая ГКЖ 136-41 1.2

Квалификация \_\_\_\_\_ тех \_\_\_\_\_

Формула \_\_\_\_\_

Номер партии \_\_\_\_\_

Дата изготовления \_\_\_\_\_

Номенклатурный номер \_\_\_\_\_

Количество \_\_\_\_\_

ГОСТ 10834-76

**ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА**

№ п/п	Наименование показателя	Требования ТУ	Результаты анализа
1	Внешний вид	Бесцветная или слабо желтая жидкость без механических примесей. Допускается слабая опалесценция	Соотв.
2	Содержание активного водорода, %	1,30-1,42	1,41
3	Вязкость кинематическая при 20°С, с Ст	50-165	78
4	Реакция среды (рН водной вытяжки)	6-8	7,3
5	Гидрофобизирующая способность, ч, не менее	3	соот.

Особые условия хранения \_\_\_\_\_

Гарантийный срок хранения 2 года

Перефасовано заводом \_\_\_\_\_

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Соответствует ГОСТ 10834-76

Копия верна : \_\_\_\_\_

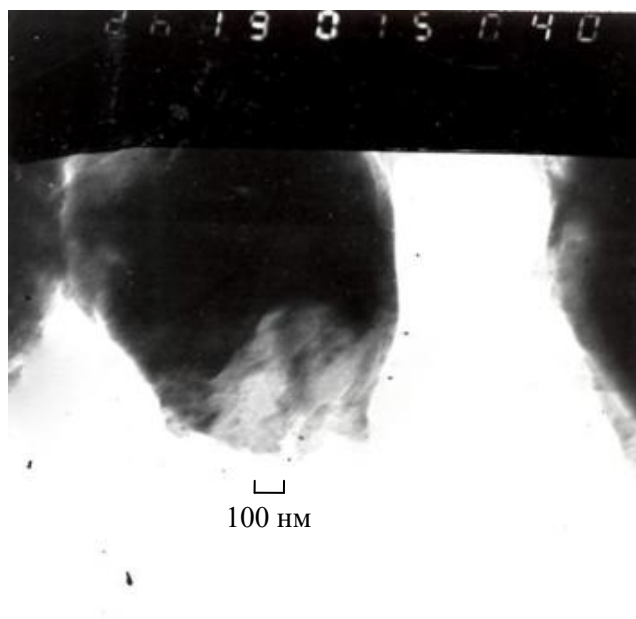
**ПРИЛОЖЕНИЕ Т****Снимки на просвет на электронном микроскопе металлических продуктов  
ТГС на основе железа и меди**

Рисунок Т.1 – Снимок на просвет на электронном микроскопе твердого продукта взаимодействия Оленегорского суперконцентрата (ОСК) с парами ГКЖ (400 °С) и метаном (500 °С)

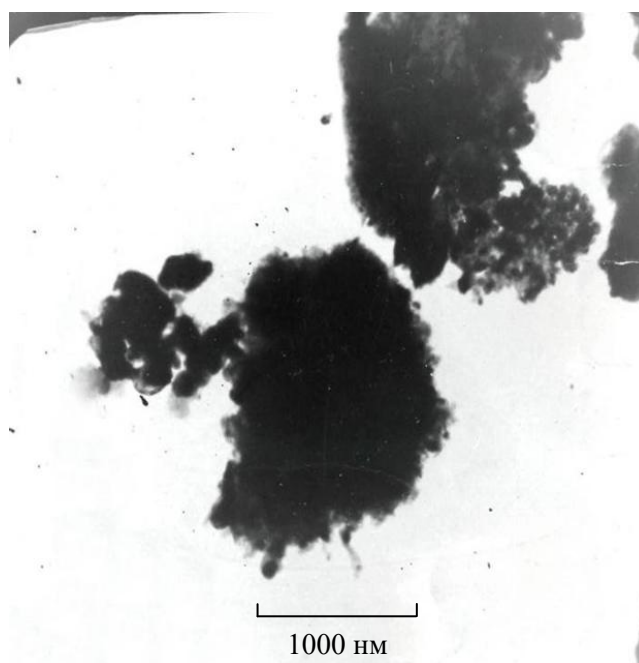


Рисунок Т.2 – Снимок на просвет на электронном микроскопе твердого продукта взаимодействия  $\text{CuO}$  с парами ГКЖ (340 °С) и метаном (600 °С)