

Г.Н.Ю.

ISSN 1563-0331  
Индекс 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

# ХАБАРШЫ ВЕСТНИК

ХИМИЯ  
СЕРИЯСЫ

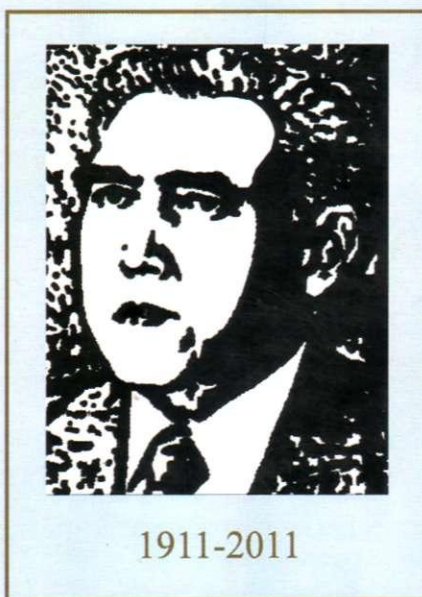
СЕРИЯ  
ХИМИЧЕСКАЯ

АЛМАТЫ

№ 1(65)

2012

Посвященный 100-летию со дня рождения  
Б.А. Беремжанова



VII МЕЖДУНАРОДНЫЙ БЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

9-10 декабря 2011, Алматы, Казахстан

асфальтбетон қоспасын алуға пайдалану.

**Ж.Р. Торегожина, О.И. Пономаренко, Г.О. Турешева, А.Т. Омаров.** Екіншілік шикізат ретінде сынған 199  
эйнекті утилизация лаудың экология-химиялық мәселелері.

**Т.В. Тузова.** Токтогуль су қоймасы суындағы уран изотоптарының геохимиялық ерекшеліктері. 202

## СОДЕРЖАНИЕ

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

#### ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ

#### СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

<b>М.М. Буркитбаев, Е.К. Онгарбаев.</b> Химический факультет КазНУ им. аль-Фараби: вчера, сегодня, завтра.	14
<b>Р.Г. Абдулкаримова.</b> Синтез углеродсодержащих композиционных материалов в режиме горения.	17
<b>Р.Г. Абдулкаримова, А.С. Сулейменова, М.Т. Досжанова, У.С. Капизов.</b> Закономерности алюмотермического горения механоактивированного диоксида кремния различной модификации	21
<b>С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Байракова, Б. Рахимова, А.Б. Рысбекова.</b> Определение технологических параметров активации упорного сырья в растворе щелочи и гипохлорита натрия	24
<b>А. Баешов, А.К. Баешова.</b> Разработка электрохимических способов утилизации газообразных, твердых и жидких выбросов предприятий промышленности.	29
<b>А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева.</b> Рекомбинация радиационных дефектов и строение метафосфата калия.	32
<b>А.Ж. Басарова, Оркен, А.С. Кудабаяева, О.Ч. Абдразаков, М.И. Тулепов, А. А. Жумабаева.</b> Влияние механической активации угля кияктинского месторождения на выход жидких продуктов.	35
<b>К. Бекишев.</b> Важнейшие изменения в системе химического образования в РК в постсоветский период.	39
<b>Г.А. Бексултанова, А.К. Шаимова, А.М. Шалдыбаева, Т.Д.Талбаев.</b> Определение станозолола в моче методом жидкостной хроматографии.	44
<b>Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров.</b> Применение плазмохимического метода для исследования бедных руд, содержащих вольфрам.	47
<b>Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров.</b> Разработка технологической схемы проведения процесса выплавки ферровольфрама под давлением.	51
<b>Б.К. Динистанов, С.К. Танирбергенова, З.А. Мансуров.</b> Влияние добавок углеродных наноматериалов на свойства эпоксидных композитов.	55
<b>М.К. Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева.</b> ИК-спектроскопическое исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридиллом и лимонной кислотой	58
<b>Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева, Г.Н. Мухамбетова.</b> Комплексное использование попутного нефтяного газа для нефтехимического производства.	61
<b>Ю.В. Казаков, Г.О. Турешева, О.Ю. Головченко, Н.С. Бергенева, Р.С. Сейсембаев.</b> Микростеклосферы в составе аммиачно-селитренных взрывчатых веществ.	66
<b>А.Н. Каримов.</b> Роль проектной деятельности в развитии профессиональной компетентности педагога.	69
<b>Б.К. Касенов, Е.С. Мустафин, А.Ж. Бектурганова, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, С.Ж. Давренбеков, А.Ж. Абилядаева.</b> Рентгенографическое исследование двойных хромитов $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$ (M-Mg, Ca, Sr, Ba).	72
<b>А.Р. Керимкулова, М.М. Колдасбекова, Амир Кенжехан, М.Р. Керимкулова, З.А. Мансуров, М.К. Гильманов.</b> Изучение физико-химических свойств наноструктурированного углеродного сорбента для очистки биомолекул.	76
<b>А.Р. Керимкулова, Ж.М. Басыгараев, Е.Т. Абылайханов, М.К. Гильманов, З.А. Мансуров.</b> Определение биологической активности биорегулятора, полученного с помощью нанокремниевых сорбентов.	81
<b>Е.Г.Ким, Ж.К. Ескельдинова, С.Б. Рахмадиева.</b> Фитопленка на основе биологически активных веществ растений и пленкообразующих полимеров.	84
<b>А. Коканбаев.</b> Необходимость терминологических и толковых словарей для разных отраслей химии.	87
<b>Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, А.К. Салькеева, Р. Каренов.</b> Радиолит и фотолит десятиводного сульфата натрия.	90
<b>Л.К. Кудреева, Ж. Н. Кулбаева, А.П. Курбатов, М.К. Наурызбаев, М. Айнамукулова.</b> Электрохимическое восстановление перренат ионов в неводных диметилсульфоксидных растворах на	94

## APPLICATION OF PLASMA CHEMICAL METHOD FOR STUDY THE POOR RED WITH TUNGSTEN

N.Y. Golovchenko, S.Kh. Aknazarov

Experimentally studied the formation of an erosion plasma during laser irradiation of nanosecond duration on the surface of tungsten-containing materials. Recommendations on the use of plasma chemical method to quantify tungsten in poor ores containing tungsten in the range of  $10^{-4} \div 0,1$  %. The accuracy of determining concentrations of tungsten is characterized by relative standard deviation of 0.04.

УДК 541.053:669.168

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан; [sestager@mail.ru](mailto:sestager@mail.ru)

Исходя из особенности горения триоксида вольфрама при алюминотермическом восстановлении разработана технологическая схема получения ферровольфрама под давлением из различного сырья.

**Введение**

Предлагаемая технологическая схема процесса выплавки ферровольфрама выглядит следующим образом: анализ сырья → подготовка сырья (сушка, помол) → расчет состава шихты → приготовление шихты (дозирование компонентов) → смешивание шихтовых материалов → подготовка оборудования к процессу (проверка на герметичность) → загрузка шихты → непосредственно плавка → выгрузка → разделение сплава и шлака → анализ полученных продуктов.

Для проведения экспериментов под давлением использовали тигель объемом 2,5 л. Для сохранения избыточного давления между крышкой и тиглем использовали прокладки из асбестового шнура и алюминиевой проволоки.

Расчет состава проводили по общепринятой методике, исходя из состава сырья и необходимого процентного состава получаемого сплава. Алюминий рассчитывали на каждый оксид и подогревающую добавку и суммировали. Флюсующую добавку рассчитывали в количестве 15 % от алюминия.

Удельную теплоту процесса рассчитывали на основании табличных данных теплового эффекта образования каждого оксида, затем эти величины суммировали.

Удельная теплота процесса:

$$\Delta H = \frac{\sum Q}{m},$$

где  $m$  – вес шихты.

Температуру процесса для оксидов группы молибдена, хрома, ванадия, вольфрама и др. определяли по следующему уравнению:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot \Delta H + 1400$$

Температура процесса должна быть выше температуры плавления оксидов присутствующих в шихте.

Для проведения экспериментов используемое сырье необходимо подготовить: сушка вольфрамового сырья для удаления влаги, т.к. присутствие паров воды понижает температуру пара сублимации оксида вольфрама до 700 °С; сушка триоксида железа, плавикового шпата и селитры; отсеивание используемого алюминия до необходимой крупности. Сушку проводили в лабораторном сушильном шкафу. Параметры сушки для каждого компонента шихты индивидуальные.

Подготовленные компоненты шихты согласно расчета состава взвешивали на весах марки CaS кл. II, затем тщательно перемешивали в фарфоровой ступке и засыпали в чугунный тигель, на дно которого подсыпали молотый шлак. Поджиг смеси проводили нихромовой спиралью через лабораторный латр. Остывшие продукты реакции выгружали и разделяли. Полученный сплав анализировали методом РСА.

Была разработана технологическая документация и изготовлены тигли для проведения процесса под давлением. Заводом АЗТМ изготовлены тигли объемом 55 и 120 литров.

Для определения состава проводили рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы, по которым определяли процентное соотношение компонентов и фазовый состав. В образце уверенно определяются две фазы – кристобалит и  $\text{Fe}(\text{WO}_4)$ , возможно присутствие карбида вольфрама. Часть слабых линий не идентифицирована. Исходя из определенного состава, проведен полуколичественный анализ образца:  $\text{Fe}(\text{WO}_4)$  – 47 %; кристобалит – 49 %; WC – 4 %; в малом количестве не идентифицированная фаза.

На основании проводимых работ на предыдущих этапах и анализа возможности получения ферровольфрама из бедного сырья проведен расчет состава шихты, исходя из состава сырья, требований к составу получаемого сплава, расчет алюминия проводили на все присутствующие оксиды в сырье. При этом не учитывается количество кремния, который может восстановиться в процессе плавки. В качестве флюса использовали  $\text{CaF}_2$  в количестве 15 % от алюминия.

Расчет теплового баланса проводили по всем реакциям восстановления оксидов, присутствующих в сырье, и триоксида железа, исходя из стандартных теплот образования:

$\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}$	$0,5 \cdot 0,256 \cdot 865 \cdot 0,99 = 110$
$\text{Ca}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}$	$0,5 \cdot 0,026 \cdot 1020 \cdot 0,9 = 16,5$
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	$0,5 \cdot 0,0178 \cdot 596 \cdot 0,9 = 4,5$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	$0,0235 \cdot 1280 \cdot 0,9 = 27$
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$	$0,5 \cdot 0,0167 \cdot 0,77 = 0,0032$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$	$0,5 \cdot 0,564 \cdot 973 \cdot 0,9 = 246,9$
	Итого 422

Удельная теплота процесса:

$$\delta H = \frac{422}{0,5 + 0,0235 - 0,2085 + 0,031} = \frac{422}{1,732} = 243,6 \text{ ккал/кг}$$

Приняв тепловой коэффициент В.А. Боголюбова, определяли температура:

$$t_{\text{пр}} = 243,6 : 0,32 = 761 \text{ К}$$

Полученная температура значительно ниже, чем температура фактического алюминотермического процесса.

Более реальные результаты дают расчеты температуры процесса на 1 г-атом. Количество грамм-атомов в шихте:

$$\delta' H = 243,6 : 13,026 = 18,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$$

Температура алюминотермического процесса для ферровольфрама:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot 18,7 + 1400 = 1617 \text{ К,}$$

что значительно ниже температуры плавления  $\text{SiO}$ , присутствующего в сырье в форме кристобалита ( $T_{\text{пл}} \text{SiO} = 1710^\circ\text{C}$ ).

Для достижения необходимой температуры процесса при достаточном плавлении, при протекании реакций алюминотермического восстановления оксидов, присутствующих в шихте применяются термитные добавки. В качестве таких добавок, не приводящих в сплав дополнительные элементы, являются  $\text{KClO}_3$  и селитра. Нами выбрана калийная селитра, как более дешевый и доступный компонент. Расчетное количество селитры, обеспечивающее достаточную термичность

для используемого количества состава 17,8 %. Это количество обеспечивает достаточную термичность и повышает температуру до 1813 °С, достаточную для протекания реакций до конца. При проведении экспериментов с шихтой этого состава выход сплава составил 70 %. Причина в том, что при расчете термичности шихты не учитывались теплопотери на нагрев тигля. Была проведена корректировка состава. С новым составом проводили эксперименты под давлением.

#### Изучение влияния давления на выход сплава и извлечение основного металла

По степени диссоциации оксидов металлотермические оксидные системы можно подразделить на две большие группы. К первой относятся системы, которые содержат оксиды нелетучих металлов, образующие более стойкие оксиды. Ко второй относятся системы с оксидами летучих металлов, типичными представителями которых являются оксиды бария, марганца, вольфрама, молибдена и др. При получении металлов и их сплавов из этих оксидов важную роль играет давление внешней среды. Влияние давления на скорости горения оксидов отмечалось многими авторами /1-5/.

Зависимость скорости алюминотермической реакции от величины внешнего давления интересна не только с точки зрения практического поведения плавки, но и для выяснения механизма протекания внепечного алюминотермического процесса. В связи с тем, что в стехиометрическое уравнение реакции алюминотермического восстановления не входят газообразные вещества, а также в связи с высокими температурами кипения исходных металлов и продуктов реакции можно предположить, что основные реакции металлотермического процесса происходят между конденсированными фазами. В этом случае внешнее давление существенно не влияет на скорость реакции, наоборот, при участии газовой фазы скорость реакции в значительной степени определяется величиной внешнего давления /6/.

Одним из важных практических и теоретических вопросов является влияние температуры и внешнего давления на извлечение восстанавливаемых элементов в слиток /7/. В связи с особенностями алюминотермического горения оксидов, когда температура горения превышает температуру кипения алюминия, происходит взрывообразный процесс, при этом происходит разброс реагирующей смеси и потери металла за счет испарения оксидов /1/. Повышение давления в системе приводит к увеличению скорости протекания реакции /7/, что важно при получении ферровольфрама из сырья с низким содержанием оксида вольфрама.

К операциям подготовки составляющих шихту материалов относятся: помол, сушка, отсеб. Используемое вольфрамсодержащее сырье подвергалось сушке в сушильном шкафу. Эта операция для вольфрамсодержащего сырья необходима по той причине, что присутствие влаги приводит к образованию паров воды в процессе плавки, что значительно снижает температуру испарения триоксида вольфрама и приводит к потерям оксида. Температура сушки окалины 270-350 °С, плавикового шпата 400-420 °С, селитры 100-110 °С, вольфрамсодержащего сырья 250-270 °С. Перед приготовлением шихты окускованная селитра разбивалась и измельчалась.

Для определения оптимальных параметров получения ферровольфрама из сырья с низким содержанием вольфрама проведена серия экспериментов. Из подготовленного сырья готовили шихту согласно проведенным расчетам. Компоненты шихты взвешивали, тщательно перемешивали и засыпали в чугунный тигель, на дно которого подсыпали шихту, шихту уплотняли. Сверху засыпали запал из железного термита. Крышку тигля уплотняли асбестовым шнуром и тщательно затягивали с помощью маховика. Для контроля давления, возникающего в тигле, в крышку вмонтирован манометр. Поджиг проводили нихромовой спиралью, заизолированную алундовой соломкой, посредством электроимпульса через лабораторный латр. Варианты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов

№	Состав шихты, г						Расчетный выход, г		Практический выход сплава		Содержание вольфрама в сплаве	Давление, атм
	Сырье	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Al	CaF <sub>2</sub>	CaO	сплава	вольфрама	Вес слитка, г	% от теор.		

1	500	23,5	150	208,5	31,5	-	140,64	71,8	98,4	70	-	-
2	500	23,5	200	230	34,5	-	140,64	71,8	125,3	89	33,3	2
3	750	32,9	300	209	35	-	210	71,8	189	91,2	34,27	3
4	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	205	97,6	48,3	13
5	750	32,9	250	230	37,5	-	210	71,8	198	90,9	38,53	1
6	750	32,9	300	260	-	100	210	71,8	205,1	97,6	49,57	16
7	750	32,9	300	250	37,5	100	210	71,8	204	97,6	49,5	6
8	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	206	98,1	50,37	5
9	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	204	97,1	49	3

Избыточное давление в системе возникает за счет высоких температур, разложения аммиачной селитры и сублимации триоксида вольфрама.

### Выводы

На основании результатов проведенных экспериментов, результатов анализа полученных сплавов и шлаков сделано следующее заключение:

Оптимальными условиями проведения процесса являются давление – 5-6 атм, время – 3 мин для данной загрузки.

Увеличение давления выше 6 атм не способствует увеличению извлечения вольфрама (табл. 2).

Добавление извести приводит к связыванию оксида кремния, но увеличение извести более 9 % от общего веса шихты значительно ингибирует процесс горения, что вызывает необходимость введения дополнительного количества селитры и алюминия.

### Литература

1. Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992, 189 с.
2. Мурач Н.Н., Верятин У.Д. Внепечная металлотермия. М.: Металлургия, 1956, 96 с.
3. Шиндловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1964, 400 с.
4. Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. ЖФХ, т.34, вып. 2, 1950, 103 с.
5. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. Особенность горения частиц алюминия в составе смесевых конденсированных систем при низких и высоких давлениях. Физика горения и взрыва, т. 17, №3, 1981, С. 26-31.
6. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургиздат, 1963, 176 с.
7. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности плавящихся гетерогенных систем. //Физика горения и взрыва. т. 19, № 3, 1983, С. 30-32.

### БЕЛГІЛІ БІР ҚЫСЫМДА ФЕРРОВОЛЬФРАМНЫҢ ҚАЛҚЫП ШЫҒУ ПРОЦЕСІН ЖҮРГІЗУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫЗБАСЫН ДАЙЫНДАУ

Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров

Вольфрамның ұштытығынан алюмотермиялық тотықсыздандару кезіндегі жану өзгеліктерін есептеу арқылы әртүрлі шикізаттардан ферровольфрамды қысым қолдану арқылы алудың технологиялық сызбасы құрастырылды.

### DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL SCHEMES THE PROCESS OF MELTING FERROTUNGSTEN BY PRESSURE

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

Based on the combustion characteristics of tungsten trioxide in the restoration of the aluminothermic developed technological scheme for ferrotungsten under pressure from various raw materials.