

УДК 621.793

## ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПЛАЗМОВОГО РАФІНУВАННЯ МІДІ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

© В. С. Козьмін, І. Ф. Червоний, В. М. Бредихін, О. В. Циганкова, В. М. Михайлін

*Представлені результати термодинамічної оцінки ефективності окислювального плазмового рафінування міді з вторинної сировини від домішок, присутніх в початковому сировина. Встановлено, що від типу приміси коефіцієнт підвищення ефективності процесу плазмового рафінування за зміною потенціалу Гіббса змінюється від 1,4 до 4, 8, а для срібла та золота спостерігається перехід від маловірогідного до реального позитивного стану.*

*Ключові слова: мідь, вторинна сировина, плазма, рафінування, домішки, потенціал Гіббса, термодинамічна оцінка.*

*The results of the thermodynamic evaluation of oxidative plasma copper refining efficiency recycled from impurities present in the feedstock are shown. It was established that the type of impurity factor increasing the efficiency of the plasma refining the potential change of Gibbs varies from 1,4 to 4, 8, and for silver, and of gold there is a transition from an unlikely to real positive state.*

*Keywords: copper, recycled materials, plasma, refining, impurity, Gibbs potential, thermodynamic assessment.*

### 1. Вступ

Залучення вторинної сировини в металургійний цикл виробництва має величезне економічне значення, оскільки дозволяє економно витрачати природні ресурси, знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище, отримувати метал більш простими і дешевими способами.

Відповідно до даних робіт [1...3] рівень світового виробництва міді в 2013 р. досяг 21 млн. т., і в 2014 р. намічається підйом виробництва рафінованої міді до 22 млн. т. При цьому росте і переробка вторинної сировини з отриманням якісної рафінованої міді (табл. 1).

Таблиця 1

Світовий об'єм виробництва міді в 2008...2013 р.р. (млн. т)

Вид вироблюваної міді	Рік						
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014 прогноз
Мідь з первинної сировини	15,391	15,408	15,735	16,128	16,550	17,122	17,89
Зміна об'єму, %	–	0,11	2,12	2,50	2,62	3,46	4,50
Мідь з вторинної сировини	2,823	2,841	3,250	3,470	3,586	3,852	4,06
Зміна об'єму, %	–	0,64	14,40	6,77	3,34	7,42	5,50
Сумарний об'єм виробництва (первинна + вторинна сировина)	18,214	18,249	18,985	19,598	20,136	20,973	21,96
Зміна об'єму, %	–	0,19	4,03	3,23	2,75	4,16	4,69

Успішне використання вторинної сировини в кольоровій металургії залежить від рівня організації збирання, сортування, зберігання і, в значній мірі, підготовки до металургійного переділу [1–3].

Весь мідний брухт може бути поділений на 5 категорій:

1. Чистий брухт з вмістом міді більше 99 % , в основному це кабелі та проводи;

2. Брухт з вмістом міді більше 92 %, який не містить шкідливих домішок. Цей брухт складається головним чином з чистих мідних кабелів, труб, проводів, чорної міді, а також з виробів, виготовлених з міді або сплавів з високим вмістом міді;

3. Брухт з вмістом міді 65...92 %. Цей брухт зазвичай містить сполуки , в яких мідь є переважаючим елементом, проте в них присутні також і інші кольорові метали ( цинк, свинець, олово та ін. ). Це сплави типу латуні та бронзи;

4. Низькосортний мідний брухт, зазвичай змішаний з чорними металами та іншими матеріалами. Зміст міді в ньому становить 25...65 %;

5. Інші відходи із вмістом міді більше 3 %: шлаки, сора.

### 2. Аналіз літературних джерел

На сьогоднішній день використовується три основних способи отримання міді (рис. 1), побудованих на переробці брухту та відходів різного складу [4, 5]. Технологія за схемою (а) дозволяє за рахунок раціональної організації операцій підготовки до металургійного переділу отримати економічний ефект, також знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище. Однак кількість сировини, яку можна переробити за схемою (а), зазвичай не перевищує 5...10 % від загальної кількості металобрухту.

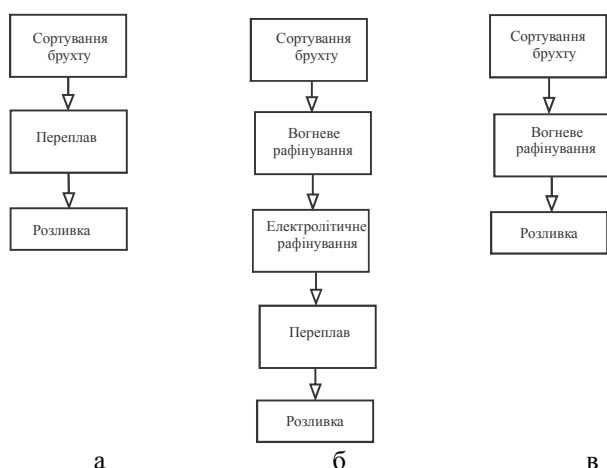


Рис. 1. Основні способи переробки брухту відходів міді: а – скорочена схема; б – схема повного циклу; в – модернізована схема

Для технології за схемою (б) характерне використання класичного двох-стадійного процесу – вогневого рафінування брухту в відбивній печі з розливанням анодів і подальшого електролітичного рафінування.

З метою розвитку способів вогневого рафінування (схема в), доцільно розглянути сумісний спосіб вогневого рафінування, який включає загальноприйняте вогневе рафінування з включенням кінцевого плазмового рафінування. Це дозволить виключити необхідність застосування електролітичного рафінування, а також отримати у порівнянні з першими двома способами наступні переваги:

- можливість ведення процесу в одному металургійному агрегаті та отримання металу у рідкому вигляді;
- зменшити капітальні витрати та виробничі площі.

У роботах [6,7] розглядається можливість застосування плазмового нагріву для проведення плавки брухту чорних металів, феросплавів і алюмінію. Відзначається, що плазма досягає температури більше 2000 К і забезпечує передачу енергії до матеріалу шихти. При дослідженні рафінування міді деревним вугіллям проводилося моделювання процесу з урахуванням початкових і кінцевих характеристик розплаву. Переробку мідного брухту із застосуванням плазмового нагріву автори не розглядають, що утрудняє аналіз наведених матеріалів.

Застосування плазмового нагріву в процесі переробки міді, включаючи і переробку брухту, розглядається в роботах [8,9] приводиться опис процесу плазмової переробки первинної сировини з додаванням мідного брухту, що забезпечує, за даними авторів, підвищення якості сировини, що переплавляється. Авторами рекомендовано застосування плазмового нагріву, як багатообіцяючого джерела нагріву матеріалу.

У роботах [10, 11] досить детально розглядаються конструкції плазмового устаткування і

процесів із застосуванням плазми. В [10] наведено данні експериментального процесу плазмового рафінування алюмінію і сплавів на основі міді із застосуванням заглибленого в розплав плазмотрона. Приведені результати свідчать про досить високу ефективність плазмового процесу. Проте в приведених роботах не приводиться термодинамічна оцінка плазмового рафінування стосовно переробки міді з вторинної сировини з метою підвищення ефективності процесу вогневого рафінування.

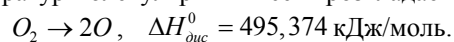
### 3. Мета і завдання дослідження

Метою проведення досліджень було виконання термодинамічної оцінки плазмового рафінування домішок в процесі вогневого рафінування міді з вторинної сировини.

### 4. Виконання термодинамічної оцінки рафінування

При виконанні термодинамічної оцінки плазмового рафінування за основу бралось, що процес вогневого рафінування міді проводиться як процес окислювального рафінування із застосуванням кисню. На практиці для окислювального рафінування застосовується повітря або збагачене киснем повітря. В даному випадку розглядається взаємодія молекулярного кисню з домішками і виведення домішок у вигляді шлаку на поверхню розплаву.

При використанні плазми, в області високих температур молекулярний кисень розкладається



Ця дисоціація починається при температурах 2500 К і вище. У багатьох випадках реакційна здатність атомарного кисню вища, ніж молекулярного, що можна використовувати для досягнення необхідного ефекту при металургійному процесі. У деяких випадках знання особливостей поведінки атомарного кисню допомагає попередити протікання небажаних реакцій. Атомарний кисень легко реагує з більшістю металів, утворюючи оксиди, які залежно від умов реакції можуть бути летючими або стабільними.

В роботі [12] наводяться результати досліджень Д. Рознера і Х. Аллендорфа щодо кінетиці реакцій між атомами кисню і молібденом. Відмічається, що окислювальна здатність атомів кисню в діапазоні температур 1000...1500 К була більш ніж на два порядки вище, ніж молекул кисню.

Термодинамічна оцінка взаємодії домішок з киснем у розплаві міді було проведено з урахуванням зміни ізобарного потенціалу Гіббса в умовах впливу низькотемпературної плазми. Розрахунок зміни потенціалу Гіббса проводили для температур від 1100 до 1300 К з використанням програми On Line FactSage 6.4 [13] Для аналізу розглядалися домішки, які найчастіше зустрічаються при переробці міді з вторинної сировини. Результати розрахунків наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунку величини зміни потенціалу Гіббса при використанні молекулярного і атомарного кисню

Реакція і величина зміни потенціалу Гіббса (Дж/моль) при використанні		Коефіцієнт підвищення ефективності <sup>1)</sup>
Молекулярного кисню	Атомарного кисню	
$2Al + 1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3$ $\Delta G = 313,33T - 1675687,67$	$2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3$ $\Delta G = 488,63T - 2423202,33$	1,4
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ $\Delta G = 182,02T - 910940$	$Si + 2O \rightarrow SiO_2$ $\Delta G = 298,89T - 1409280$	1,5
$2As + 1,5O_2 \rightarrow As_2O_3$ $\Delta G = 270,44T - 656890$	$2As + 3O \rightarrow As_2O_3$ $\Delta G = 445,74T - 1404400$	2,7
$2Sb + 1,5O_2 \rightarrow Sb_2O_3$ $\Delta G = 266,31T - 715460$	$2Sb + 3O \rightarrow Sb_2O_3$ $\Delta G = 441,6T - 1462970$	2,4
$S + O_2 \rightarrow SO_2$ $\Delta G = -11,11T - 296900$	$S + 2O \rightarrow SO_2$ $\Delta G = 105,75T - 795240$	2,1
$Zn + 0,5O_2 \rightarrow ZnO$ $\Delta G = 100,64T - 348110$	$Zn + O \rightarrow ZnO$ $\Delta G = 159,07T - 597280$	1,8
$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$ $\Delta G = 11,607T - 376396$	$Cu_2S + 2O \rightarrow 2Cu + SO_2$ $\Delta G = 128,47T - 874736$	2,0
$Fe + 0,5O_2 \rightarrow FeO$ $\Delta G = 68,92T - 264850$	$Fe + O \rightarrow FeO$ $\Delta G = 127,35T - 514020$	2,0
$Pb + 0,5O_2 \rightarrow PbO$ $\Delta G = 101,22T - 219280$	$Pb + O \rightarrow PbO$ $\Delta G = 159,65T - 468450$	2,9
$2Bi + 1,5O_2 \rightarrow Bi_2O_3$ $\Delta G = 269,9T - 570700$	$2Bi + 3O \rightarrow Bi_2O_3$ $\Delta G = 445,19T - 1318210$	3,3
$Se + O_2 \rightarrow SeO_2$ $\Delta G = -17,365T - 126777$	$Se + 2O \rightarrow SeO_2$ $\Delta G = 99,493T - 625115$	3,3
$Te + O_2 \rightarrow TeO_2$ $\Delta G = 180,48T - 325420$	$Te + 2O \rightarrow TeO_2$ $\Delta G = 297,34T - 823760$	4,8
$2Ag + 0,5O_2 \rightarrow Ag_2O$ $\Delta G = 66,64T - 31150$	$2Ag + O \rightarrow Ag_2O$ $\Delta G = 125,07T - 280320$	$\pm$ <sup>2)</sup>
$2Au + 1,5O_2 \rightarrow Au_2O_3$ $\Delta G = 276,36T - 3300$	$2Au + 3O \rightarrow Au_2O_3$ $\Delta G = 451,65T - 750810$	$\pm$ <sup>2)</sup>

**Примітка:** <sup>1)</sup> – коефіцієнт підвищення ефективності визначається як співвідношення величин потенціалу Гіббса при 1300 К реакцій з атомарним киснем до реакцій з молекулярним киснем ( $\frac{\Delta G_O}{\Delta G_{O_2}}$ ); <sup>2)</sup> – реакції, у яких зміна потенціалу Гіббса проходила від позитивних до негативних величин при використанні атомарного кисню.

Результати термодинамічної оцінки, які наведено у табл. 2, свідчать о достатньо високій ефективності використання плазми при рафінуванні міді з вторинної сировини. Слід відмітити реакції домішок срібла та золота з киснем, у яких використання атомарного кисню дає значну перевагу з величини зміни потенціалу Гіббса і робить її більш вірогідною у порівнянні з використанням молекулярного кисню.

На рис. 2 наведено характерні залежності зміни потенціалу Гіббса від температури для вісмуту та золота при рафінуванні молекулярним та атомарним киснем.

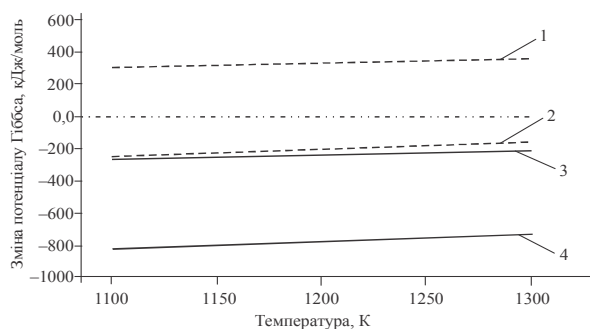


Рис. 2. Залежність зміни потенціалу Гіббса від температури для вісмуту та золота при рафінуванні молекулярним та атомарним киснем: 1 – Au з молекулярним киснем; 2 – Au з атомарним киснем; 3 – Bi з молекулярним киснем; 4 – Bi з атомарним киснем

Як бачемо з рис. 2, використання більш активованої фази у вигляді атомарного кисню дає значну перевагу у зміні потенціалу Гіббса. Це дозволяє розробляти нові технологічні режими переробки вторинної сировини з отриманням продукції заданої якості.

### 5. Висновки

В роботі наведено доцільність використання технології плазмового рафінування міді з вторинної сировини, що дозволяє значно підвищити ефективність процесу та якість кінцевої продукції.

Встановлено, що від типу домішок коефіцієнт підвищення ефективності процесу плазмового рафінування за зміною потенціалу Гіббса змінюється від 1,4 до 4, 8, а для срібла та золота спостерігається перехід від маловірогідного до реального позитивного стану.

Для проведення технологічного процесу у якості носія кисню доцільно використовувати аргон, який служить захисною робочою атмосферою в плазмових металургійних агрегатах.

### Література

1. Review and Outlook for Copper, Lead and Zinc 2013 [Text] / J-SUMIT. – 16-17 May 2013 Tokyo, Japan. – 14 p.
2. World copper statistics 2013 [Electronic resource] / 01 April 2014 Comment. – Available at: <http://imining.com/2014/04/01/world-copper-statistics-2013/>.
3. World refined copper production and usage trends 2008-2014 [Electronic resource] / Available at: <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/165/871>.
4. Савенков, Ю. Д. Рафинированная медь Украины [Текст] / Ю. Д. Савенков, В. И. Дубоделов, В. А. Шпаковский, В. А. Кожанов, Е. В. Штепан. – Днепрпетровск: АРТ-ПРЕСС, 2008. – 176 с.
5. Бредихин, В. Н. Медь вторичная [Текст] : монография / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2006. – 416 с.
6. Kruger, J. Metallurgical Furnaces. Electrothermal Reactors. Plasma Furnaces. P. 37-38 [Electronic resource] / J. Kruger, A. Reuter Markus, C. Kogler, T. Probst. – Available at: <http://web.vscht.cz/~vun/Metallurgical%20Furnaces.pdf> – 20.08.2014.
7. Modeling of the Reduction Stage During the Continuous Refining of Copper in a Packed Bed Reactor [Electronic resource] / Available at: [http://www.comsol.com/offers/conference2012papers/papers/file/id/13065/file/15099\\_mansilla\\_paper.pdf](http://www.comsol.com/offers/conference2012papers/papers/file/id/13065/file/15099_mansilla_paper.pdf) – 15.08.2014.
8. Metal smelting and refining sources of CDDs/CDFs. Secondary Copper Smelters [Electronic resource] / Available at: [http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/2k-update/pdfs/Dioxin\\_Chapter\\_7.pdf](http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/2k-update/pdfs/Dioxin_Chapter_7.pdf) – 10.08.2014.
9. Bhat, G. K. Potential problems and innovations of plasma heat applications in the metallurgical industry [Electronic resource] / G. K. Bhat // Pure & Appl. Chem. – 1984. – Vol. 56, No. 2. – P. 209-214. Available at: <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1984/pdf/5602x0209.pdf>.

<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1984/pdf/5602x0209.pdf>.

10. Найдек, В. Л. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов [Текст] / В. Л. Найдек, А. В. Наривский. – К.: Наукова думка, 2008. – 182 с.

11. Шаповалов, В. О. Плазмові процеси та устаткування в металургії [Текст] / В. О. Шаповалов, І. В. Шейко, Г. О. Ремізов; за редакцією академіка Б. Є. Патона. – К.: Хімджест, 2012. – 384 с.

12. Дембовский, В. Плазменная металлургия [Текст] : пер. с чешского / В. Дембовский // В. Дембовский; под редакцией В. М. Юнакова. – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.

13. FactSage – free access to thermochemical software and compound databases [Electronic resource] / Available at: <http://www.factsage.com/> – 10.07.2014.

### References

1. Review and Outlook for Copper, Lead and Zinc 2013 (2013). J-SUMIT Tokyo, Japan, 14.
2. World copper statistics 2013. April 01, 2014 Comment (2014). Available at: <http://imining.com/2014/04/01/world-copper-statistics-2013/>.
3. World refined copper production and usage trends 2008-2014 (2014). Available at: <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/165/871>.
4. Savenkov, Yu. D., Dubodelov, V. I., Shpakovskiy, V. A., Kozhanov, V. A., Shtepan, E. V. (2008). Rafinirovannaya med' Ukraini, 176.
5. Bredykhin, V. N., Maniak, N. A., Kaftanenko, A. Ya. (2006). Med' vtorichnaya, 416.
6. Kruger, J., Markus, A. R., Kogler, C., Probst, T. (2014). Metallurgical Furnaces. Electrothermal Reactors. Plasma Furnaces, 37-38. Available at: <http://web.vscht.cz/~vun/Metallurgical%20Furnaces.pdf>.
7. Modeling of the Reduction Stage During the Continuous Refining of Copper in a Packed Bed Reactor (2012). Available at: [http://www.comsol.com/offers/conference2012papers/papers/file/id/13065/file/15099\\_mansilla\\_paper.pdf](http://www.comsol.com/offers/conference2012papers/papers/file/id/13065/file/15099_mansilla_paper.pdf).
8. Metal smelting and refining sources of CDDs/CDFs. Secondary Copper Smelters. Available at: [http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/2k-update/pdfs/Dioxin\\_Chapter\\_7.pdf](http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/2k-update/pdfs/Dioxin_Chapter_7.pdf).
9. Bhat, G. K. (1984). Potential problems and innovations of plasma heat applications in the metallurgical industry. Pure & Appl. Chem., 56(2), 209-214. Available at: <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1984/pdf/5602x0209.pdf>.
10. Naidek, V. L., Narivskiy, A. V. (2008). Povishenie kachestva otlivok iz aluminievikh i mednikh splavov plazmoreagentnoi obrabotkoi ikh rasplavov, 182.
11. Shapovalov, V. O., Sheiko, I. V., Remizov, G. O. (2012). Plazmovi processi ta ustatkuvannya v metalurgii, 384.
12. Dembovskiy, V. (1981). Plazmennaya metallurgia, 280.
13. FactSage – free access to thermochemical software and compound databases. Available at: <http://www.factsage.com/>

*Дата надходження рукопису 25.08.2014*

**Козьмін Віктор Сергійович**, студент, кафедра металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006  
E-mail: [kozmi@ukr.net](mailto:kozmi@ukr.net)

**Червоний Іван Федорович**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедру, кафедра металургії кольорових металів. Запорізька державна інженерна академія, пр. Леніна 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

E-mail: rot44@yandex.ru

**Бредихін Віктор Миколайович**, кандидат технічних наук, професор, кафедра кольорових металів і конструкційних матеріалів, Донецький національний технічний університет, Україна, 83001, Донецьк, вул. Артема, 58,

E-mail: ut0if.ut9if@gmail.com

**Циганкова Ольга Василівна**, аспірантка, кафедра металургії кольорових металів. Запорізька державна інженерна академія, пр. Леніна 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

E-mail: Tsygankov.S@ecg.in.ua

**Міхайлін Вадим Миколайович**, доктор технічних наук, професор, кафедра фізичної і біомедичної електроніки, Запорізька державна інженерна академія, пр. Леніна 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

E-mail: rot44@yandex.ru

УДК 621.396

## АНАЛИЗ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ УЗЛОВ БЕСПРОВОДНЫХ СЕНСОРНЫХ СЕТЕЙ

© П. В. Галкин

*В статье рассмотрен вопрос энергопотребления и повышения энергоэффективности узлов беспроводных сенсорных сетей (БСС). Выявлено, что основным фактором, влияющим на увеличение вероятности нарушения работы сенсорной сети является ограниченность ресурса энергопитания узла. Приведена методика расчета энергопотребления узлов и срока службы элементов их питания.*

*Ключевые слова: энергопотребление узла, маршрутизатор, беспроводные сенсорные сети, цикл активности, цикл жизни.*

*The issue of energy consumption and energy efficiency of the nodes of wireless sensor networks (WSN) is considered in the article. It is revealed that the main factor influencing the increase in the probability of a malfunction of sensor networks is the limited resources of the power node. The methodology of node energy consumption calculation and the lifetime of its power elements is given.*

*Keywords: energy consumption, router, wireless sensor networks, activity cycle, life cycle.*

### 1. Введение

За минувшее десятилетие широкое распространение получили беспроводные сети связи. В научных исследованиях последних лет все большее внимание уделяется широкополосным беспроводным сетям. Однако, при решении многих задач, связанных с промышленным мониторингом, построением системы «Умный дом», системы распределенного сбора информации и другими, актуальными становятся сети с передачей информации до 1 Мбит/с. Такой скорости достаточно для передачи управляющих и информационных данных от исполнительных устройств и сенсоров. К таким сетям относят и беспроводные сенсорные сети.

При проектировании и реализации беспроводных сенсорных сетей необходимо решить множество сложных проблем, относящихся к различным областям исследований. Одной из основных проблем является обеспечение высокой отказоустойчивости БСС. Нарушение работы сети возможно вследствие отказов узлов и каналов связи по нескольким причинам:

– большого количества узлов (согласно теории вероятности);

– внешних неблагоприятных воздействий (тяжелой помеховой обстановки, механических и электростатических воздействий);

– ограниченности ресурса энергопитания узла.

Из вышеперечисленных факторов, которые влияют на стабильную работу БСС, только ограниченную емкость источника питания можно учесть в дальнейшей работе сети и соответственно уменьшить это влияние. Следовательно, повышение энергоэффективности узлов беспроводных сенсорных сетей является актуальной темой для многих исследователей, а анализ энергопотребления и его оптимизация – перспективным направлением не только в БСС, но и во многих других беспроводных сетях.

### 2. Постановка проблемы

Одним из главных требований к БСС является их автономность, выполнить которое можно, уменьшив энергопотребление каждого узла.