

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, доц.,
А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, проф.,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, доц.,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, доц.,
А.М.КАСИМОВ, докт. техн. наук, проф.,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, инженер, УкрНИИЭП, г. Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Досліджено склад та вміст металів у "теплостійкому наповнювачі «Премікс»" (ТНП), ввезеному з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, задекларованою як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Визначено, що ТНП містить Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (сумарно 53 – 337 г/кг). Вміст Fe біля 10 % мас, вміст Cr, Cu, Zn – на порядок менший. Концентрації Fe, Cu та Cr близькі до зазначених у супровідних документах. Більшість металів існують у ТНП як частки (ошурки, стружки) сталей та кольорових сплавів, відходи металообробки. Проби істотно неоднорідні за кількісним складом металів (окрім Mn та Ti), мають різні джерела їх технологічного походження.

Исследован состав и содержимое металлов в "тепlostойком наполнителе "Премикс"" (ТНП), ввезенному из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелконодисперсных твердых веществ, задекларированной как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Определенно, что ТНП содержит Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (сумарно 53 – 337 г/кг). Содержимое Fe около 10 масс. %, содержимое Cr, Cu, Zn – на порядок меньший. Концентрации Fe, Cu и Cr близки к отмеченным в сопроводительных документах. Большинство металлов существуют в ТНП как части (опилки, стружки) сталей и цветных сплавов, отходы металлообработки. Пробы существенно неоднородные за количественным составом металлов (кроме Mn и Ti), имеют разные источники их технологического происхождения.

Kinds and content of metals into «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which imported from Hungary during 1995 – 2005 years, are investigated. TFP is dry mixture of small solid particles declared as material for brake blocks manufacturing. It is founded TFP samples includes Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti (totally 53 – 337 g/kg). Content of Fe are near 10 % of TFP mass, contents of Cr, Cu, Zn are less about in ten times. Concentrations of Fe, Cu and Cr are close to that given in custom and transport documents. Most of metal elements exist into TFP mass as particles (sawdust, shavings) of steel and color alloys, as wastes from metalworking operations. All samples are very heterogeneous by quantity of metals (besides of Mn and Ti), it has different technological origins.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе

описывается третья часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача, первая и вторая части исследований изложены в [1 – 2].

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1]. Там же описан объект данного исследования и первая часть комплекса исследований, в которой изучались физические, органолептические, дисперсные и морфометрические характеристики ТНП как смеси твердых веществ. В [2] приведены результаты исследований химического состава (кроме содержания металлов) и свойств ТНП. Указаны нерешенные части общей проблемы.

3. Цель и задачи исследования. Основной целью данной работы является определение содержания металлов в массе ТНП, позволяющее характеризовать её технологический источник и пригодность как материала для определенного производства.

Для этого решаются задачи:

- 1) определение содержания металлов;
- 2) характеристика однородности всей массы ТНП по содержанию металлов;
- 3) определение легких элементов в составе ТНП;
- 4) оценка корреляции металлов с некоторыми физическими и химическими характеристиками ТНП, определение возможной принадлежности металлов некоторым материалам.

В качестве рабочей гипотезы исследования принимается справедливость информации товаросопроводительной документации (производителя и поставщика) о ТНП, приведенная в [1 – 2].

4. Объект и предмет исследования. На основании документальных источников предположительно достоверные описания состава объекта исследования как производимого и ввозимого материала суммированы в [2]. Сомнительный характер документальной информация и ее связи с объектом исследования, высоко разнообразный компонентный состав смеси, различное происхождение и назначение составляющих, широкие диапазоны их содержания в ТНП, некорректные наименования делают достижение цели исследования

крайне сложным. Территориальная и объектная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Предметом данной части общего комплекса исследований являются характеристики содержания металлов для совокупности проб ТНП как смеси твердых веществ.

5. Оценка содержания металлов. Главное внимание при идентификации и определении валового содержания металлов, при установлении возможных включений в пробы ТНП остатков металлических материалов (сплавов) уделялось тем металлам, которые не входят в минеральные компоненты ТНП.

Пробы исследовались методом кристаллодифракционной рентгенофлуоресцентной спектроскопии характеристического излучения с использованием спектрометра типа «Спектроскан».

Идентификация элементного состава осуществлялась на основании таблиц [3]. Измерение валового содержания элементов проводилось с помощью методики [4, 5], согласно которой норматив контроля точности определений не превышает 35 %.

Выполнено около 300 элементоопределений, результаты которых приведены в табл. 1.

Спектры некоторых проб изображены на рис. 1.

Путем сепарации вещества проб во внешнем магнитном поле определялась ориентировочная масса металлов, проявляющих магнитные свойства (ММ), результаты указаны в столбце 9 табл. 1.

Из полученных данных следует, что *найденное валовое содержание металлов Fe, Cu и Cr близко к указанному в документации производителя и поставщика, приведенному в табл. 1 из [2]. В той же документации возможные источники металлов Zn, Mn, Pb и Ti отсутствуют.*

6. Однородность массы ТНП по содержанию тяжелых металлов. Из статистик, приведенных в нижней части табл. 1, следует, что по содержанию всех исследованных металлов, кроме марганца, пробы являются существенно различными. Т.е. во всем объеме ТНП, накопленном на площадках временного сберегания, наблюдаются значительные различия в содержании металлов, особенно Pb и Cu.

Значительно меньше различия проб по содержанию Fe и Mn.

Высокие средние концентрации металлов свидетельствуют, что их присутствие в пробах является технологически обусловленным.

Широкие вариации содержания указывают на разнородность проб ТНП по включению указанных технологических металлов.

Таблица 1

Содержание металлов в пробах ТНП и основные статистики, мг/кг

Номер пробы	Fe x10 ⁻³	Cu x10 ⁻³	Zn x10 ⁻³	Mn	Cr x10 ⁻³	Pb	Ti x10 ⁻³	ММ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.1	126	3,43	9,61	618	21,3	214	0,705	21
1.2	132	5,65	9,80	622	26,7	660	0,242	50
1.3	37,6	2,72	3,70	625	7,77	110	0,121	15
1.4	85,9	2,27	5,60	475	13,3	109	0,322	48
1.5	77,5	2,80	5,03	398	17,0	241	0,987	50
1.6	49,2	3,55	6,70	307	19,1	120	0,685	11
1.7	58,5	48,4	22,4	585	4,06	310	2,16	10
1.8	201	8,16	19,4	667	32,3	11	0,846	39
2.1	70,9	34,5	9,40	465	4,52	341	1,17	3
2.2	82,8	8,49	8,13	501	22,8	354	1,23	10
2.3	174	5,81	7,22	745	30,5	889	0,665	45
2.4	126	7,86	9,37	725	23,1	177	0,524	22
2.5	179	3,68	20,7	735	13,6	5,7	1,03	35
2.6	43,4	4,22	3,84	618	18,6	380	0,967	4
2.7	102	4,31	4,63	485	19,4	497	1,05	35
2.8	65,9	5,36	7,78	374	21,4	263	1,30	10
3.1	181	6,06	20,1	735	13,4	324	0	36
3.2	194	6,05	8,69	668	20,8	80	0,463	39
3.3	99,1	44,2	19,7	836	37,7	143	1,80	19
3.4	62,6	38,6	19,6	592	6,16	84	2,64	10
3.5	83,8	2,48	16,9	426	44,7	114	1,45	2
3.6	92,7	4,62	5,81	602	21,6	81	1,01	8
4.1	41,5	2,85	6,12	625	21,8	41	0,927	2
4.2	236	37,2	19,7	852	41,5	29	1,63	36
4.3	140	6,84	12,2	732	25,8	96	0,645	23
4.4	74,3	30,1	9,85	828	6,22	23	1,77	7
4.5	52,6	37,1	8,49	662	4,61	96	0,947	7
4.6	150	3,45	7,17	755	38,6	71	1,27	26
5.1	70,2	5,67	23,8	722	34,1	21	2,26	7
5.2	85,1	45,6	7,94	645	26,9	129	1,61	21
5.3	63,4	67,8	38,8	655	10,5	6	2,78	25
6.1	158	42,2	17,2	712	6,86	96	1,81	33
6.2	68,6	45,3	21,1	561	9,89	316	2,14	12

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6.3	117	4,77	11,0	370	33,2	87	1,09	26
7.1	59,8	49,6	14,8	558	5,37	5350	1,45	7
7.2	38,5	6,69	5,31	209	23,2	60	1,09	1
7.3	148	6,30	8,88	689	16,5	81	0,927	29
7.4	110	32,3	15,8	735	14,6	356	2,04	23
7.5	125	7,64	6,36	434	54,1	116	1,29	20
7.6	71,0	42,1	21,9	521	9,65	296	1,27	11
8.1	215	21,1	10,7	892	8,90	330	2,40	–
8.2	123	15,2	7,74	572	6,08	223	0,987	–
Min	37,6	2,27	3,70	209	4,06	5,7	0	1
Mean	90,118	12,408	10,079	560	16,140	64	1,023	–
-95%								
Mean	106,477	18,167	12,370	608	19,954	319	1,230	20,95
Mean	122,857	23,926	14,660	655	23,769	573	1,437	–
+95%								
Max	236	67,8	38,8	892	54,1	5350	2,78	50
St.Dev./ Mean, %	49,3	101,7	59,4	25,1	61,3	256,1	54,1	69,44

О степени равномерности распределения металлов в пробах ТНП (однородности проб) можно судить по рис. 2 и табл. 2.

Там же приводятся результаты статистических тестов (Шапиро-Уилк, значимость W -статистики $p < 0,05$) для проверки гипотезы о нормальности распределений $P_M(c)$.

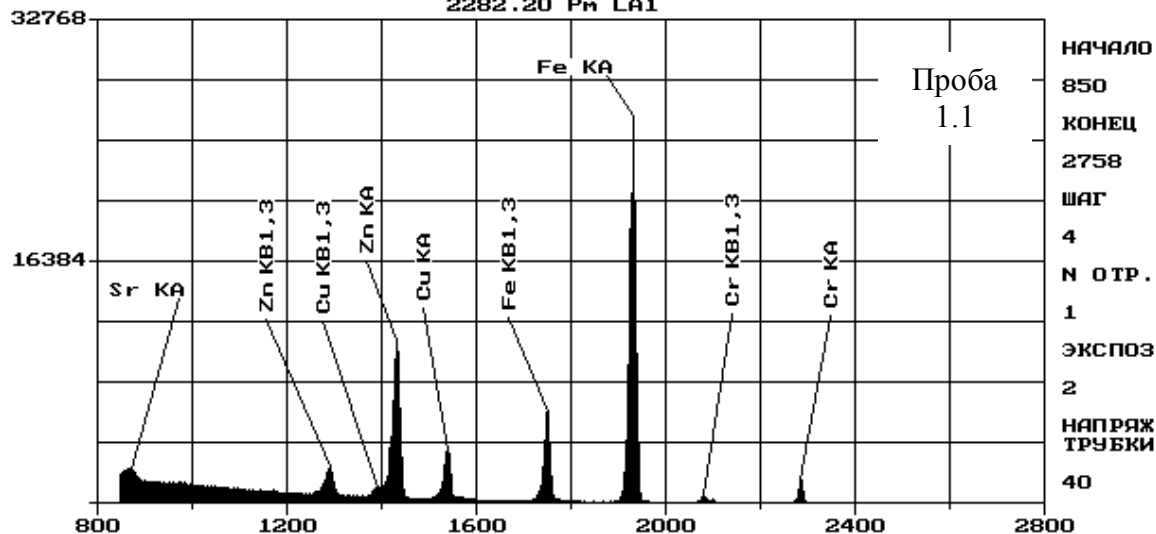
Из выполненного тестирования следует, что лишь для Mn и Ti указанная гипотеза не отвергается.

Следовательно, *содержание Fe, Cu, Zn, Cr, Pb и ММ в пробах ТНП не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения.*

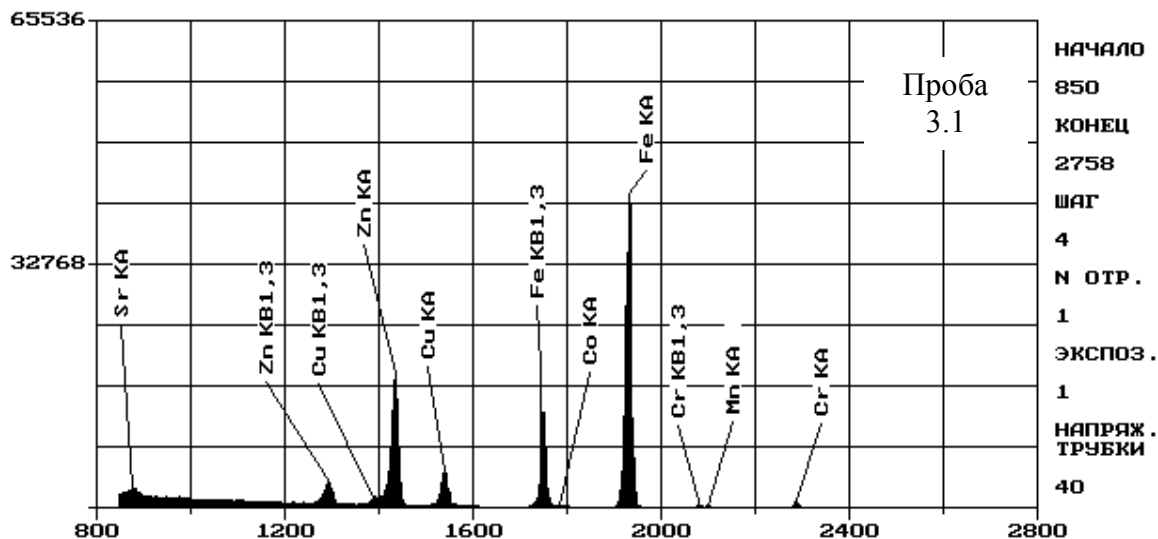
Почти неизменное количество Ti во всех пробах кроме одной свидетельствует о *включении в ТНП отходов металлообрабатывающего производства либо абразивных материалов.*

7. Связи между содержанием металлов и другими характеристиками ТНП. Наиболее коррелируют на всем множестве проб ТНП следующие пары металлов: Cu–Ti, $r = 0.688$, $p < 0.000\dots$; Fe–ММ, $r = 0.6274$, $p < 0.000\dots$; Zn–Cu, $r = 0.6232$, $p < 0.000\dots$; Zn–Ti, $r = 0.5922$, $p < 0.000\dots$; Fe–Mn, $r = 0.5487$, $p < 0.000\dots$; Cu–Cr, $r = -0.3906$, $p < 0.011$; Zn–Mn, $r = 0.3081$, $p = 0.047$.

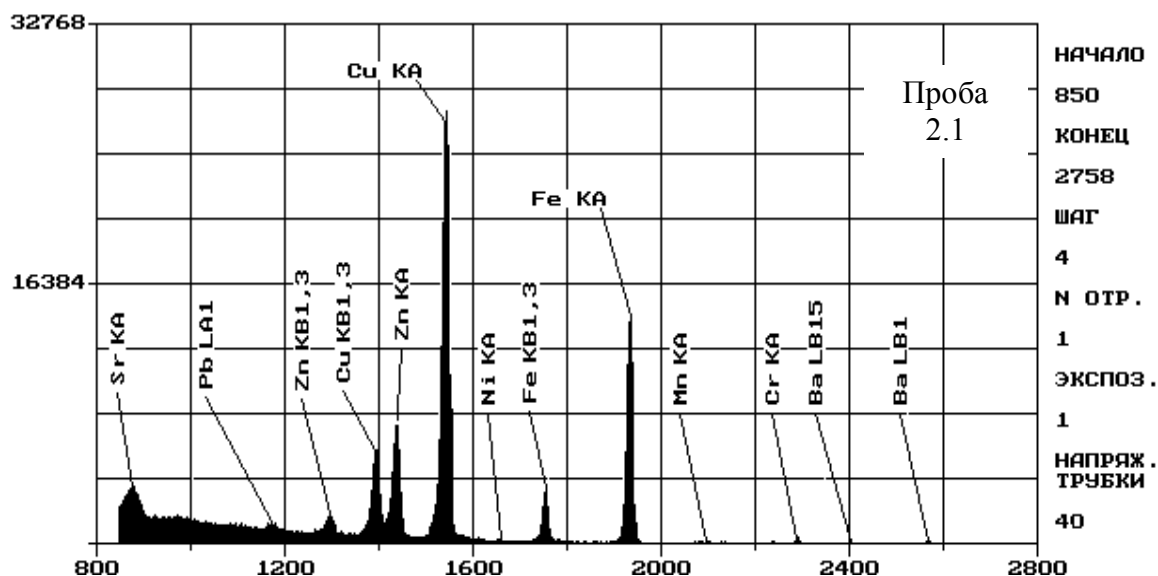
КУРСОР : 2286:1590 ЛИНИЯ : 2289.70 Cr KA
 2284.40 U KB1,3
 2282.20 Pm LA1



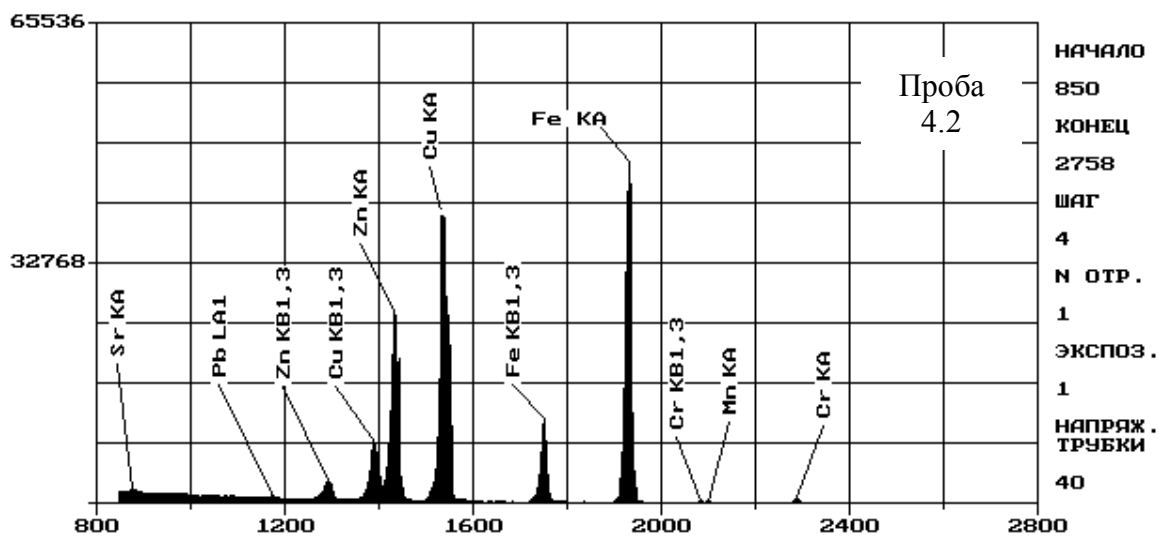
КУРСОР : 2290:1158 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
 2289.70 Cr KA



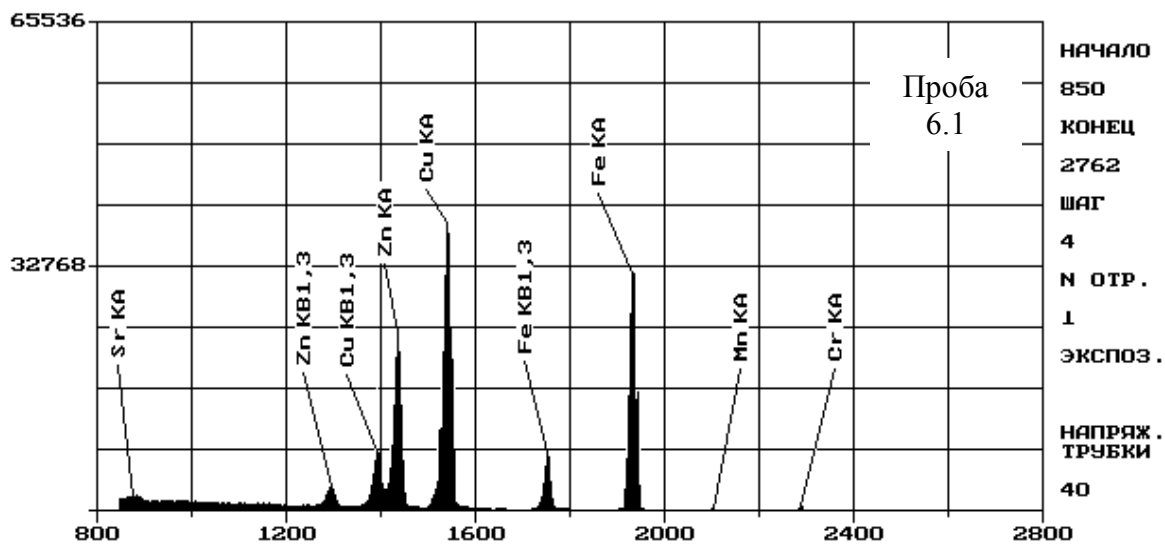
КУРСОР : 2406:174 ЛИНИЯ : 2410.50 La LB3
 2404.60 Ba LB15



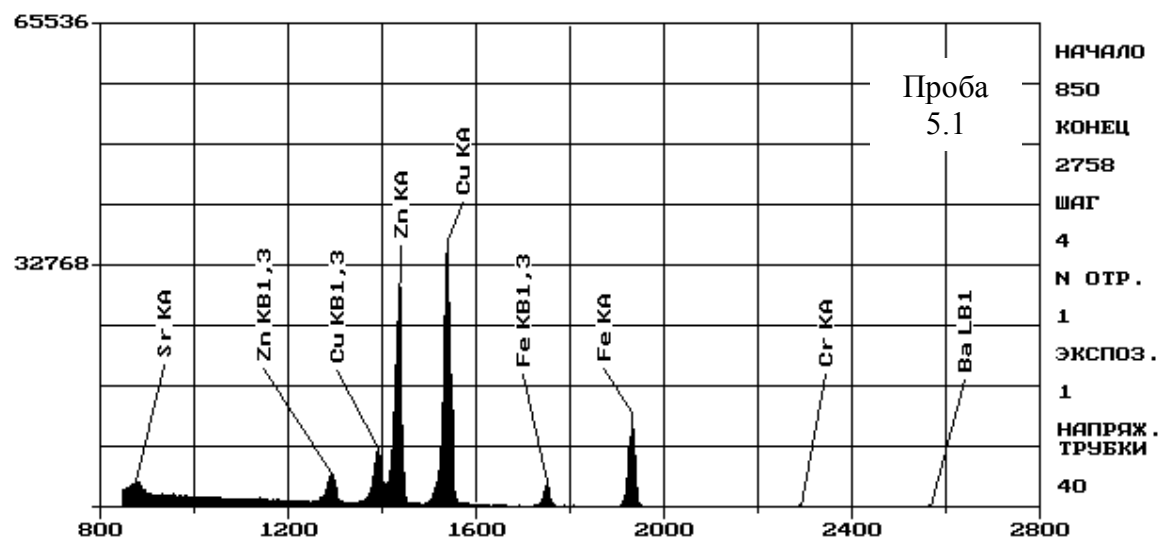
КУРСОР : 2290:870 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
2289.70 Cr KA



КУРСОР : 2290:520 ЛИНИЯ : 2292.60 Pm LA2
2289.70 Cr KA



КУРСОР : 2570:160 ЛИНИЯ : 2570.60 Ce LA2
2568.21 Ba LB1



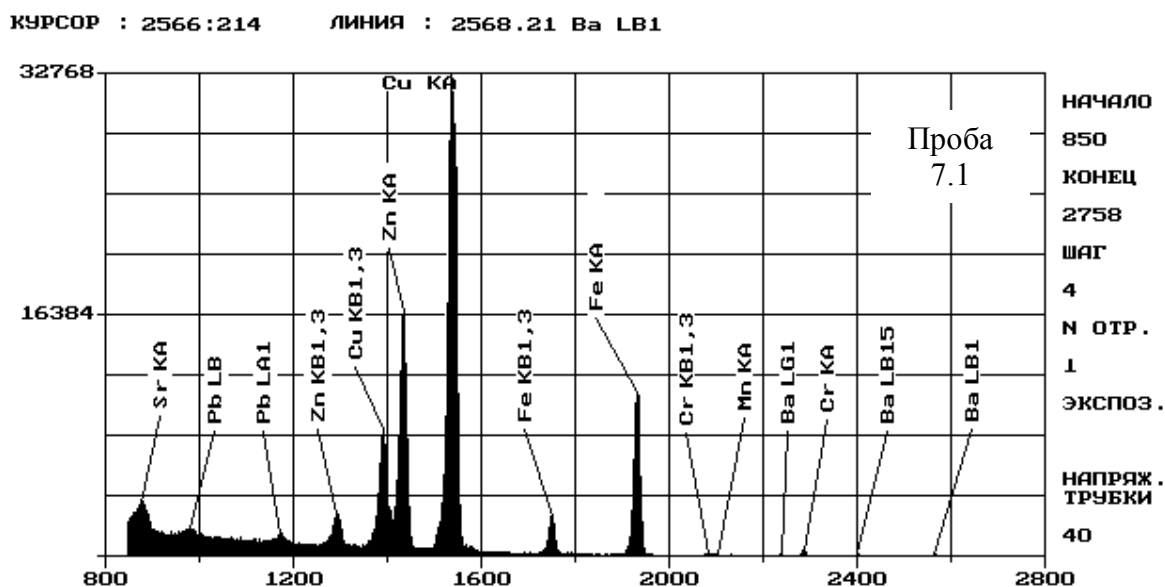
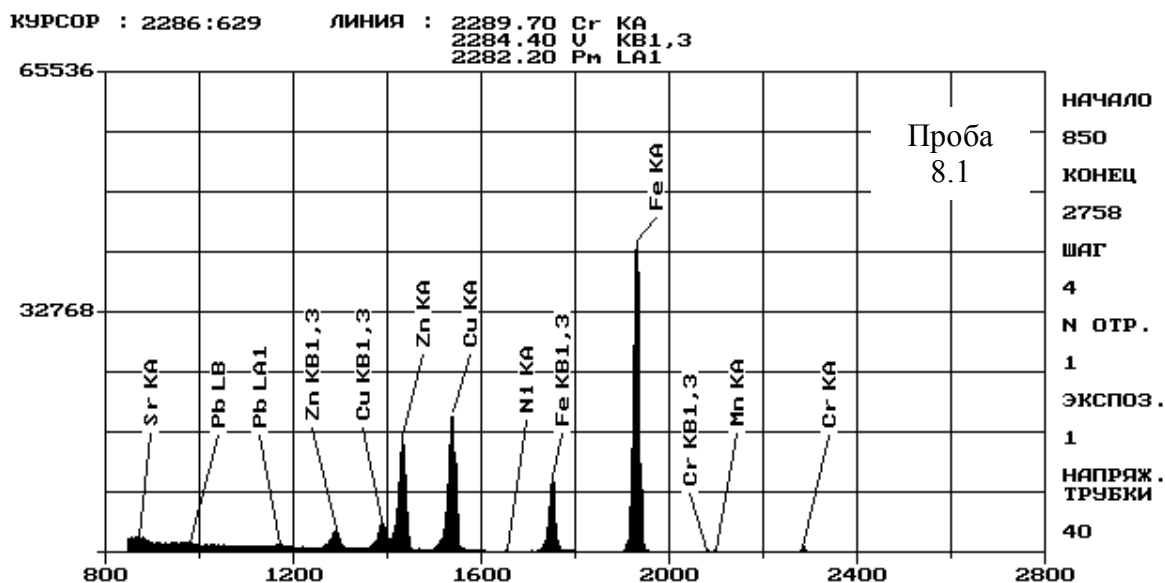
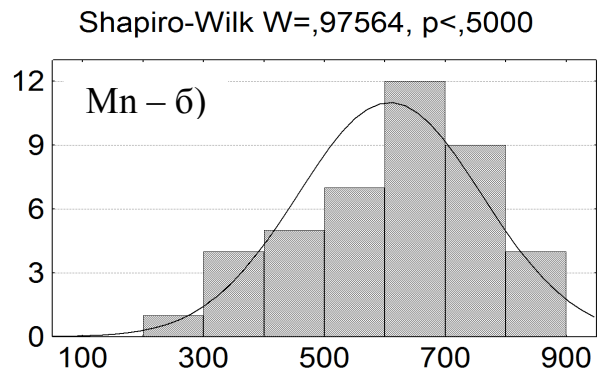
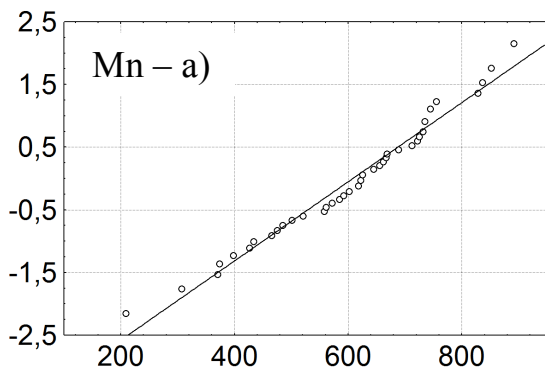
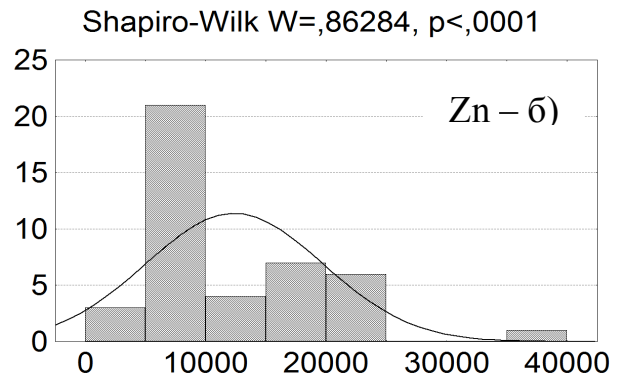
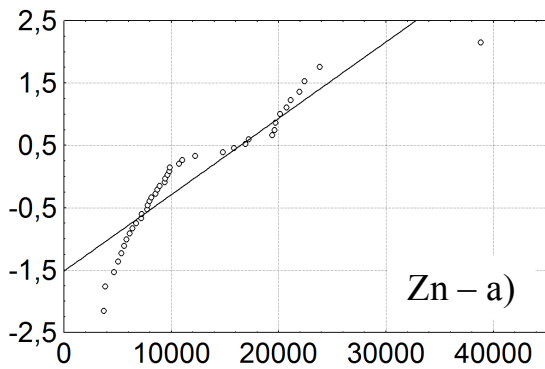
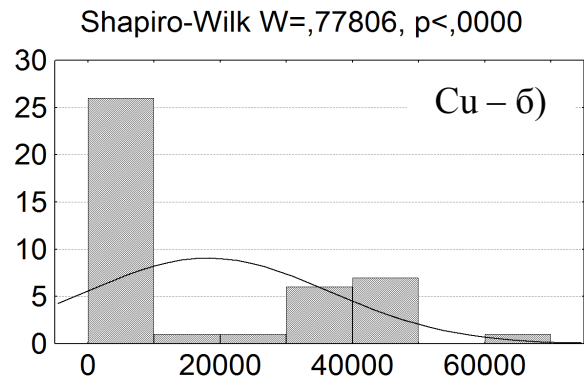
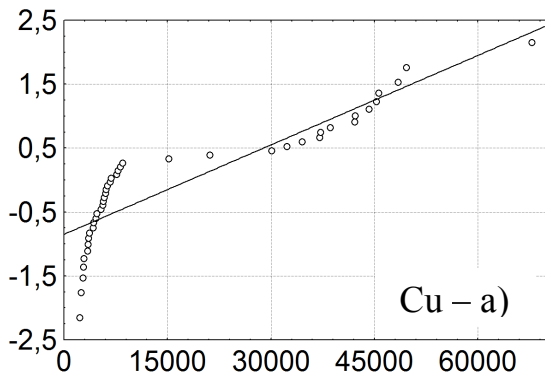
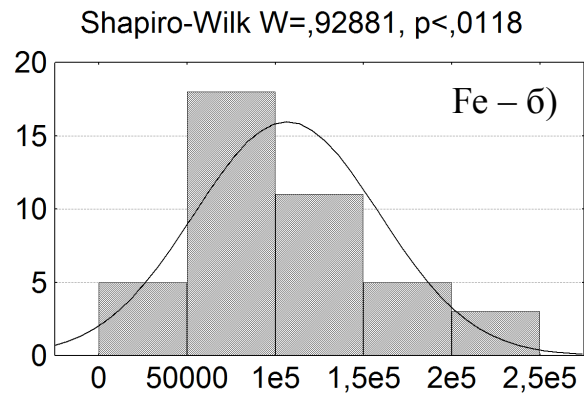
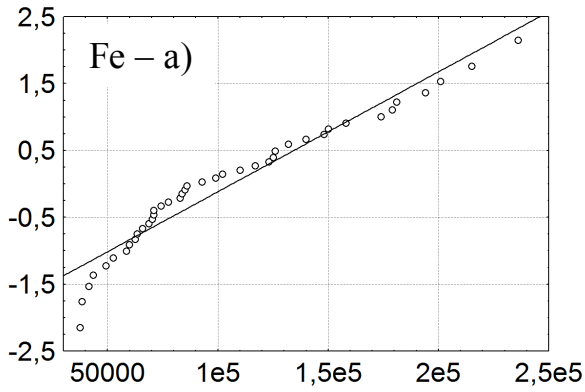


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры некоторых проб ТНП:
 ось абсцисс – длина волны, 0,1нм; ось ординат – интенсивность, имп./с.

Найденные корреляции свидетельствуют о существовании в составе ТНП частиц (опилок) металлических сплавов.

Сумма 7-и указанных металлов (SM) характеризуется интервалом 53 – 337, Mean = 157 г/кг, $St.Dev./Mean = 37\%$. Отдельные металлы коррелируют с SM следующим образом (по величине r): Fe – 0.913, Mn – 0.570, Zn – 0.436, Cr – 0.403, Cu – 0.168, Ti – 0.077, Pb – -0.061. Полученные корреляции, а также результаты, описанные ниже о связи Cu и Zn, позволяют утверждать о *преобладании в металлической компоненте проб частиц (опилок, стружек) стали и сплавов на основе меди и цинка.*

Между ММ и отдельными металлами определяются очевидные корреляции, подтверждающие полученные результаты: Fe – 0.696; Cu, Pb, Ti – небольшие отрицательные.



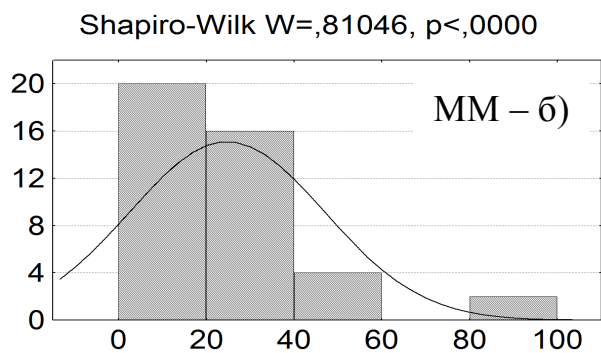
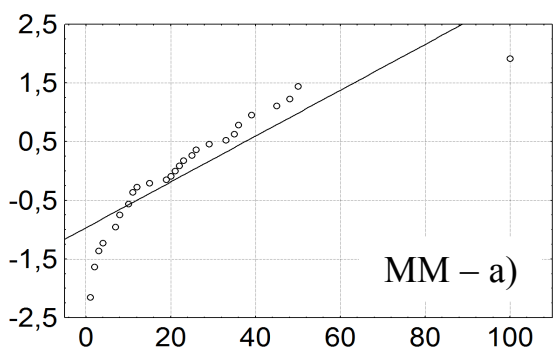
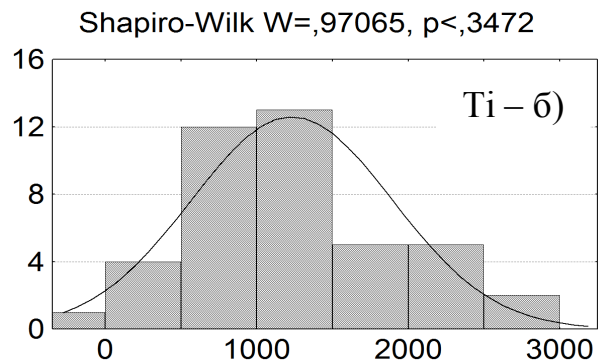
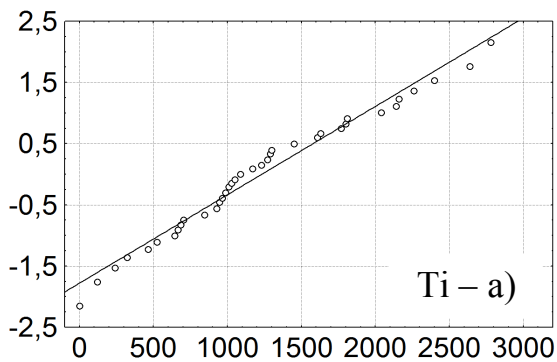
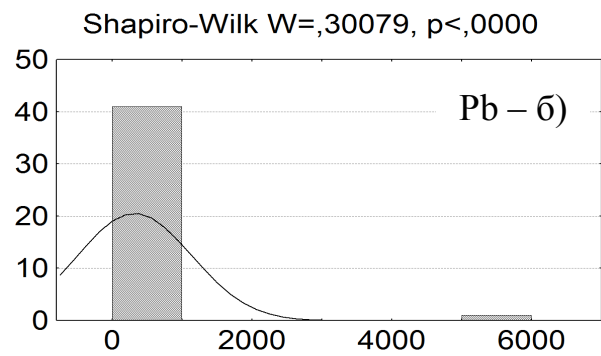
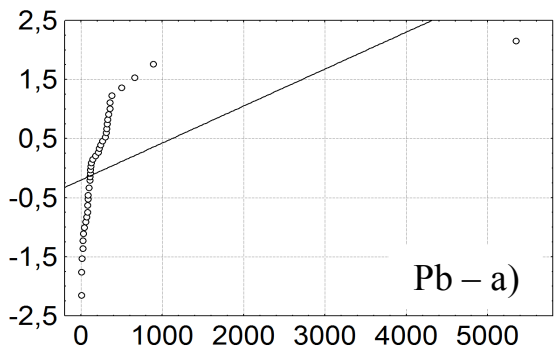
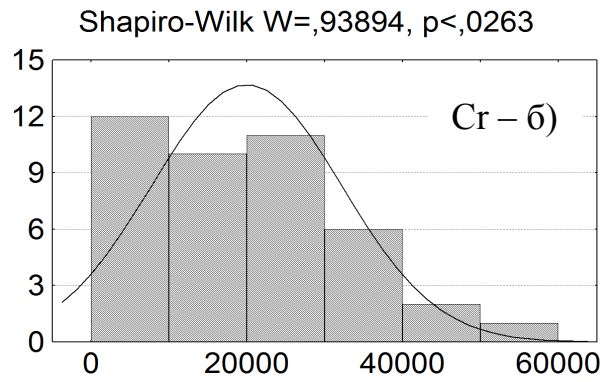
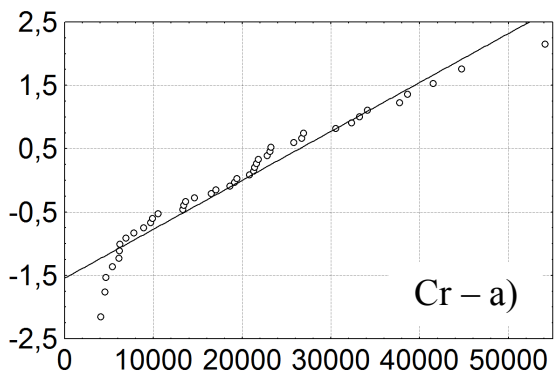


Рис. 2. Оценка нормальности распределений металлов $P_M(c)$, $M = Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ti, MM$ (оси абсцисс – концентрации, c , мг/кг, MM – %):

- а) прямая – соответствует нормальному распределению, кружки – пробам;
- б) распределения количества проб.

Таблица 2

Распределения количества проб ТНП в зависимости от содержания (с) металлов

Металл М	Fe	Cu		Zn		Mn	Cr	Pb	Ti		MM
% проб	69	62	31	50	31	79	93	98	95	50	90
Интервал содержания (с, г/кг)	50–150	0–10	30–50	5–10	15–25	0,3–0,8	0–40	0–1	0–2,5	0–1,5	0–40 %
$H_{95}\{P_M(c) = Normal\ Distrib.\}$	отв.	отв.		отв.		н.о.	отв.	отв.	н.о.		отв.

Примечание. Обозначения результатов тестирования H_{95} с достоверностью 95 % гипотеза: «отв.» – отвергается, «н.о.» – не отвергается.

Использование статистических процедур древовидной кластеризации данных позволило подтвердить, уточнить и несколько расширить полученные связи.

Для этого результаты измерений в табл. 1 стандартизовались (путем центрирования и нормирования стандартным отклонением) после чего выполнялась кластеризация.

Результаты в виде дендрограммы представлены на рис. 3.

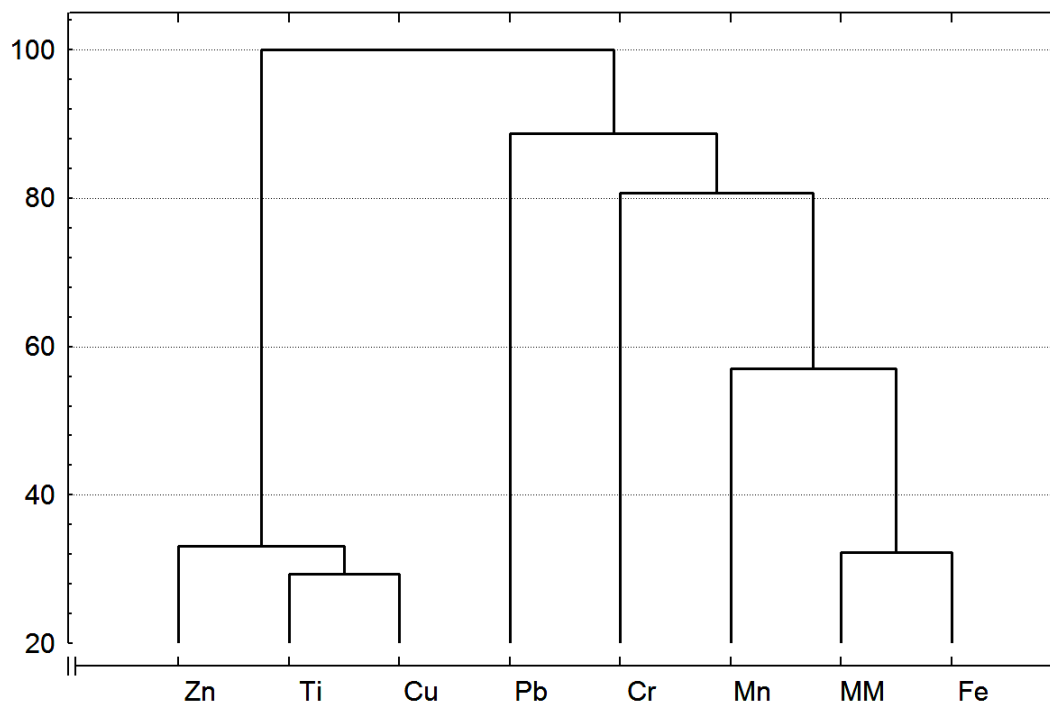


Рис. 3. Дерево кластеризации для металлов в составе ТНП (правило слияния – невзвешенное парно-групповое среднее, мера расстояния – корреляция Пирсона):
ось абсцисс – обозначения металлов;
ось ординат – нормированное расстояние между кластерами, %.

В соответствии с проведенной кластеризацией наиболее тесные связи определяются между Fe – ММ и Zn – (Ti – Cu), Cr – (Mn – (Fe – ММ)).

Их наличие поясняется вышеизложенными причинами.

Наибольшую корреляцию с насыпной плотностью проб, которая исследована и описана в [1], имеет Zn, $r = 0.643$.

Для Fe, Mn, Cu и Ti коэффициент r равен соответственно 0.181, 0.236, 0.416 и 0.444.

Наименьшими являются значения r для Cr и Pb: 0.054 и -0.066 соответственно.

Из этого следует, что часть массы разных проб можно частично связать с Zn, Cu и Ti. Для SM не существует высокой положительной корреляции с насыпной плотностью, $r = 0.395$.

Следовательно, масса проб ТНП определяется не только наличием в их составе указанных металлов, но и содержанием минеральных и органических компонентов.

Такая зависимость подтверждается обратной корреляцией, $r = -0.677$, между SM и L800 (потеря массы при прокаливании при 800 °C, описана в [2]). Для аналогичного показателя L400 степень обратной корреляции несколько уменьшается, $r = -0.596$.

Для выяснения источников и связи цинка и меди проводились отдельные исследования.

Медьсодержащие материалы выделялись из общей смеси в два этапа:

- 1) навеску помещали в конусную колбу и методом водного фракционирования вымывали легкие фракции, осадок фильтровали через бумажный фильтр и высушивали в сушильном шкафу;
- 2) из осадка с помощью источника магнитного поля удалялись ММ (обогащение).

В оставшемся материале преобладали опилки красно-коричневого цвета. Большая часть навески полученного материала обладала растворимостью в азотной кислоте с образованием раствора синего цвета, что свидетельствует о наличии медьсодержащих солей.

Дальнейший вольтамперометрический анализ показал, что раствор содержит ионы Cu, Pb и Zn в узких диапазонах масс (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют *как о наличии в пробах ТНП указанных металлов, так и их сплавов, в виде частиц (опилок, стружек)*.

Таблица 3

Масса (%) Cu, Zn и Pb в обогащенных тяжелых фракциях ТНП

№ и вид пробы	Cu	Zn	Pb
3.2	70	30	<0,5
4.2	70	29	1
Объединенная 1	55	39	6
Объединенная 2	64	35	1
Объединенная 3	68	32	<0,5
Объединенная 4	71	29	<0,5
<i>Mean</i>	66.3	32.3	1.6

8. Содержание легких элементов. Для отдельных проб определялись элементы Na, Mg, Al, Si, S. Измерения в пробах 3.1, 4.1, 8.1 и 1.8 выполнялись АО «Укррентген» методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спрут В», стандартных образцов каолинов для Na, Mg, Al, Si.

Результаты приведены в табл. 4.

Содержание S близко (учитывая возможное наличие сульфатов, в частности, барита) к указанному в документации производителя и поставщика и приведенному в [2].

Из табл. 4 следует, что *представленность указанных элементов в выборочных пробах является достаточно стабильной (слабо варьирует) и в целом соответствует указанной в табл. 1 из [2].*

Таблица 4

Содержание легких элементов в пробах ТНП, % мас.

Химический элемент	Проба					<i>Mean</i>
	3.1	4.1	8.1	1.8 (натуральная)	1.8 (прокаленная)	
Na	0,48	0,38	0,41	0,48	0,70	0,44
Mg	1,22	1,59	1,02	1,60	1,75	1,36
Al	1,11	1,60	1,98	1,25	1,27	1,49
Si	3,58	3,20	3,70	3,54	3,46	3,51
S	0,77	0,65	0,78	–	–	0,73

9. Выводы и перспективы дальнейших исследований. В исходной документации ТНП описывается как «минеральные вещества», мелкодисперсная смесь твердых тел из 35 природных и техногенных компонентов ор-

ганической и минеральной природы, имеющих как интервальные так и точечные диапазоны возможного содержания. Установлено следующее.

Концентрации в ТНП металлов Fe, Cu и Cr близки к указанным в документах производителя и поставщика.

Обнаружены металлы Zn, Mn, Pb и Ti, прямая информация о которых в документации отсутствует.

Наличие Ti свидетельствует либо об отходах металлообрабатывающего производства, либо об абразивных материалах (карбид TiC).

Наибольшее среднее содержание (106,5 г/кг) имеет Fe, на порядок меньше – Cr, Cu, Zn.

Содержание металлов (кроме Mn и Ti) в пробах не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения, что свидетельствует об отсутствии единого технологического источника их поступления в пробы.

Суммарное содержание 7-и металлов характеризуется интервалом 53 – 337, со средним 157 г/кг.

Корреляции между металлами указывают на наличие в пробах частиц (опилок, стружек) сталей и цветных сплавов.

Отношение $Mean(Zn)/Mean(Cu) = 0.51$ свидетельствует о наличии меди, а также сплавов на основе меди и цинка.

Наибольшую корреляцию с насыпной плотностью проб имеет Zn ($r = 0.643$), Cu и Ti, т.е. вариабельность массы проб можно частично связать с этими металлами.

В пробах представлены легкие элементы Na, Mg, Al, Si, S, содержание которых слабо варьирует и в целом соответствует документации.

Заявленный в документации состав ТНП в основном подтверждается полученными результатами.

Однако номенклатура обнаруженных веществ шире: найдены также металлы, не присутствующие в указанных компонентах.

Существенная неоднородность и разнообразие проб по количественным показателям состава свидетельствует о множественности и различных источниках происхождения ТНП, об их вариабельности.

Такая неоднородность проб из различных мест и отдельных единиц тары поставщика не соответствует их точечному содержанию, приведенному в сопроводительной документации, и препятствует использованию ТНП как материала для указанных технологических целей.

В дальнейших исследованиях необходимо определить:

- 1) наличие специфических включений и признаков, указывающих на принадлежность компонентов ТНП к отходам;
- 2) возможности использования этих отходов как вторичного сырья;
- 3) экологическую опасность ТНП.

Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы определения принадлежности рассмотренного класса веществ к отходам.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 40. – С. 74 – 88. 2. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – химический состав и свойства / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 22. – С. 154 – 167. 3. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии / [сост. Вайнштейн Э.Е., Кахана М.М.]. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 278. 4. Методика визначення концентрації титану, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку, стронцію, свинцю в природних, питних, промислових стічних водах та донних відкладах методом рентгенофлуоресценції / Затв. головним метрологом БОМС з наукового і нормативно-методичного забезпечення Мінекобезпеки України 20.08.1996: Український науковий центр охорони вод. – Харків, 1996. – 17 с. 5. Свидетельство № 8–9/96 о метрологической аттестации методики выполнения измерений концентраций металлов в природных, питьевых, промышленных сточных водах, донных отложениях и твердых отходах / Госстандарт Украины: Харьковский центр стандартизации и метрологии (ХЦСМ). – Харьков, 1996. – 1+3 с.

Поступила в редколлегию 14.05.10