

XV МЕЖДУНАРОДНАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ



# «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

имени  
члена-корреспондента РАН  
**Геннадия Леонидовича  
ПАШКОВА**



БУДУЩЕЕ  
ЗОЛОТОДО  
НАЧИ



## СБОРНИК ДОКЛАДОВ

6-8 СЕНТЯБРЯ 2022 г.

КРАСНОЯРСК

# **МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Сборник докладов  
XV международной конференции  
имени члена-корреспондента РАН  
Геннадия Леонидовича  
ПАШКОВА**

**г. Красноярск, 6-8 сентября 2022 г.**

**КРАСНОЯРСК – 2022**

УДК 669.2.8  
ББК 34.33  
М54

*Председатель Оргкомитета:*  
**Олейникова Наталья Васильевна**, д.т.н.  
(Институт цветных металлов и материаловедения,  
Сибирский федеральный университет)

**Металлургия цветных, редких и благородных металлов** [Электронный ресурс]: сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (г. Красноярск, 6-8 сентября 2022 г.). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2022. – Систем. требования: IBM PC; Internet Explorer и др.; Acrobat Reader 3.0 или старше.

**ISBN 978-5-907208-99-5**  
**DOI: 10.12731/978-5-907208-99-5**

В сборнике докладов опубликованы материалы XV международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени чл.-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова.

В сборнике приводится информация о результатах фундаментальных и прикладных исследований в области совершенствования технологических процессов производства цветных, редких и благородных металлов, создания новых материалов на их основе, рационального природопользования и промышленной экологии, ресурсоэнергосбережения. Докладчики представляют университеты и ВУЗы, промышленные предприятия и компании Российской Федерации, Китая, Таджикистана, Казахстана и Узбекистана.

Сборник предназначен для инженеров, технологов и менеджеров металлургической промышленности, специалистов в области охраны природы, профессорско-преподавательского состава ВУЗов, аспирантов и студентов старших курсов.

В сборнике докладов сохранен авторский стиль. Авторы сохраняют свои авторские права на публикации, неся полную ответственность за их содержание.

**Мероприятие подготовлено и проведено при финансовой поддержке  
Краевого фонда научной и научно-технической деятельности  
(Код заявки: 2022063008840)**

Свидетельство о регистрации электронного издания сетевого распространения № 3501, зарегистрировано ФГБУ НТЦ «Информрегистр» «25» октября 2022 г. и ему присвоен номер регистрации 0522200953.

**ISBN 978-5-907208-99-5**

© Коллектив авторов, 2022  
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2022  
© СФУ, 2022

## CONTENS

<b>GENNADY LEONIDOVICH PASHKOV .....</b>	<b>11</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>15</b>
<b>SECTION "ORE BENEFICIATION"</b>	
<b>FORMATION OF SECONDARY GOLD MINERALIZATION IN OLD TAILINGS .....</b>	<b>19</b>
<i>Borisov R.V., Bragin V.I.</i>	
<b>STUDY OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING FELDSPAR AND MICA CONCENTRATES FROM THE FELDSPAR RAW MATERIAL OF THE URAL REGION .....</b>	<b>21</b>
<i>Burdakova E.A., Bragin V.I., Usmanova N.F., Plotnikova A.A., Baksheeva I.I.</i>	
<b>DEVELOPMENT OF NEW FLOTOREAGENTS BASED ON DIALKYLDITHIOPHOSPHATES.....</b>	<b>29</b>
<i>Kizyaev D.A., Prokopyev I.V., Naftal M.N., Fedotova Ya.Yu., Bragin V.I.</i>	
<b>TREATMENT OF COPPER-NICKEL BULK CONCENTRATE PRIOR TO SELECTIVE SEPARATION.....</b>	<b>35</b>
<i>Lesnikova L.S., Datsiev M.S., Chikildin D.E., Likhachyova T.A.</i>	
<b>A STUDY OF SURFACE CHANGES ON A SERIES OF SULFIDE MINERALS USING FLOW POTENTIAL MEASUREMENT TECHNIQUE.....</b>	<b>37</b>
<i>Likhatski M.N., Karacharov A.A., Mikhlin Yu.L.</i>	
<b>COORDINATION THEORY FOR INTERACTION OF FLOTATION REAGENTS WITH MINERAL SURFACE AND DEVELOPMENT OF NEW REAGENTS .....</b>	<b>39</b>
<i>Chen Jianhua, Yang Zhiyong</i>	
<b>IMPROVING THE PROCESSES OF GOLD-CONTAINING COPPER-PORPHYRY ORES FLOTATION ENRICHMENT BASED ON LLC «SPE QUALITET» FLOTATION REAGENTS .....</b>	<b>61</b>
<i>Medzhibovskiy A.S., Naftal' M.N., Abdukadyrov A.A., Kazin I.A., Dementiev A.V., Bliev E.A., Khersonskiy M.I., Kizyaev D.A., Antonenko L.V., Fedotova Ya.Yu.</i>	
<b>ADDITIONAL RECOVERY OF VALUABLE COMPONENTS AT TALNAKH CONCENTRATOR .....</b>	<b>78</b>
<i>Lesnikova L.S., Krupnov L.V., Berdyshev S.A., Sisina A.N.</i>	
<b>A HIGHLY SELECTIVE METAL –ORGANIC COMPLEX COLLECTOR AND ITS EFFICIENT FLOTATION PROCESS IN VK TUNGSTEN MINE .....</b>	<b>80</b>
<i>Huisheng Han, Wenjuan Sun Zhao Wei, Ruolin Wang</i>	
<b>THERMAL BEHAVIOR OF SYNTHETIC VALLERIITE AND TOCHILINITE.....</b>	<b>95</b>
<i>Ivaneeva A.D., Borisov R.V., Fetisova O.Yu., Vorobyov S.A., Likhatskiy M.N., Tomashevich E.V., Karasev S.V., Mikhlin Yu.L.</i>	
<b>THE USE OF AN EFFICIENT ARSENIC DEPRESSANT REAGENT</b>	

<b>IN THE FLOTATION OF REFRACTORY GOLD ORES .....</b>	<b>99</b>
<i>Dergilev A.S., Bulgakov S.V., Elizarov R.G., Klimantsev V.S., Shpilkov A.V., Malykhin D.V.</i>	
<b>ON INCREASING THE RECOVERY OF GOLD FROM DIFFICULT PLACERS .....</b>	<b>103</b>
<i>Muravyov V.R., Algebraistova N.K., Prokopiev I.V., Komarova E.S.</i>	
<b>MICROFLUIDICS AS A POSSIBLE DIRECTION OF DEVELOPMENT OF MINERAL PROCESSING AND RESEARCH METHODS .....</b>	<b>108</b>
<i>Zashikhin A.</i>	
 <b>SECTION</b>	
<b>"NON-FERROUS METALLURGY, RARE AND PRECIOUS METALS"</b>	
 <b>HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF DOUBLE REFRACTORY GOLD ORES .....</b>	
	<b>113</b>
<i>Golovkin D.I., Dizer O.A., Shklyayev Yu.E., Rogozhnikov D.A.</i>	
<b>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY CONCENTRATED IRON OXIDES HYDROSOLS .....</b>	<b>119</b>
<i>Karpov D.V., Vorobyev S.A., Antipova Y.V., Saykova S.V., Mikhlin Y.L.</i>	
<b>DISSOLUTION OF IRIDIUM(O) METALLIC POWDERS IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA .....</b>	<b>127</b>
<i>Borisov R.V., Belousov O.V., Belousova N.V., Akimenko A.A.</i>	
<b>COMPLETE EXTRACTION OF AMORPHOUS ALUMINOSILICATE FROM COAL FLY ASH BY NaOH WITH THE SIMULTANEOUS EXTRACTION OF IRON .....</b>	<b>129</b>
<i>Shoppert A., Loginova I., Chaikin L., Rachmonov A., Valeev D.</i>	
<b>DETERMINATION OF THE POSSIBILITY OF USING GRAPHITE-BASED MOULD WASHES DURING ANODE COPPER CASTING .....</b>	<b>138</b>
<i>Borodin A.D.</i>	
<b>BUILDING A MACHINE LEARNING MODEL FOR AUTOCLAVE PROCESSES .....</b>	<b>148</b>
<i>Laevskiy S., Markelov A., Fomenko I.</i>	
<b>EXTRACTION OF SCANDIUM FROM ELECTROSTATIC PRECIPITATOR DUST OF BAUXITE SINTERING FURNACE USING SELECTIVE RESIN PUROMET MTS9580 .....</b>	<b>152</b>
<i>Napol'skikh I., Shoppert A., Loginova I.</i>	
<b>LOW-TEMPERATURE AUTOCLAVE LEACHING OF CHALCOPYRITE IN THE PRESENCE OF CU(II) AND FE(III) IONS .....</b>	<b>160</b>
<i>Tretiak M.A., Karimov K.A., Soliev M.A., Kritskii A.V., Rogozhnikov D.A.</i>	
<b>GETTING METALS FROM LEAD-ZINC ORES OF KONI MANSUR DEPOSIT (TAJIKISTAN) .....</b>	<b>168</b>
<i>Gaibullaeva Z.H., Asrorov B.I., Bakhridinzoda Sh.B., Sharifov A.</i>	
<b>DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR AUTOCLAVING OXIDATION OF MOLYBDENUM SULFIDE MATERIALS .....</b>	<b>176</b>
<i>Puchkina V.A., Markelov A.V., Pleshkov M.A.</i>	
<b>MECHANOCHEMICAL COMPOSITES OF IRON ALUMINIDES WITH <math>\alpha</math>-ALUMINUM OXIDE .....</b>	<b>178</b>
<i>Grigorieva T.F., Udalova T.A., Kiseleva T.Yu., Vosmerikov S.V., Devyatkina E.T., Lyakhov N.Z.</i>	
<b>MECHANICALLY STIMULATED REACTIONS OF THE REDUCTION OF COPPER, TUNGSTEN, MOLYBDENUM, NIOBIUM, AND TANTALUM OXIDES IN THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED METALS .....</b>	<b>186</b>
<i>Udalova T.A., Grigorieva T.F., Vosmerikov S.V., Devyatkina E.T., Lyakhov N.Z.</i>	

<b>PHASE FORMATION DURING THE ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF WOLFRAMITE .....</b>	<b>194</b>
<i>Pikulin K.V., Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Galkova L.I.</i>	
<b>SYNTHESIS OF HYBRID NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@AU NANOPARTICLES .....</b>	<b>203</b>
<i>Nemkova D.I., Krolikov A.E., Pavlikov A.Y., Saikova S.V.</i>	
<b>ADVANCES IN THE FIELD OF FUNCTIONAL COATINGS OBTAINED BY THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD.....</b>	<b>207</b>
<i>Kholkin A.I., Patrusheva T.N., Hrapko N.N., Belousov A.L.</i>	
<b>STUDY OF THE POSSIBILITY OF DECOMPOSITION OF TUNGSTEN MINERAL RAW WITH A MIXTURE OF AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE AND AMMONIUM SULFATE .....</b>	<b>215</b>
<i>Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E.</i>	
<b>FINDING THE OPTIMUM CONDITIONS FOR RECOVERY OF GOLD FROM GOLD-URANIUM ORE USING SULFURIC ACID SOLUTIONS OF THIOCYANATE.....</b>	<b>223</b>
<i>Shipnigov A.A., Epiforov A.V., Sobennikov R.M.</i>	
<b>INTEGRATED PROCESSING OF METAL BISMUTH TO OBTAIN ITS OXIDE .....</b>	<b>231</b>
<i>Yukhin Yu.M., Koledova E.S., Timakova E.V.</i>	
<b>RATIONALE FOR SELECTION OF LOW-HEAT FEED PROCESSING TECHNOLOGY .....</b>	<b>237</b>
<i>Krupnov L.V., Ozerov S.S., Midyukov D.O., Malakhov P.V.</i>	
<b>ASSOCIATIONS OF MICROORGANISMS USED IN BIOTECHNOLOGICAL PROCESSES AT THE OLIMPIADA GOLD PROCESSING PLANT.....</b>	<b>243</b>
<i>Belyi A.V., Solopova N.V.</i>	
<b>HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF IRON COLLECTOR CONTAINING FERROSILICON PHASES ENCAPSULING PLATINUM GROUP METALS .....</b>	<b>245</b>
<i>Kuzas E.A., Golovkin D.I., Sandalov I.P., Rogozhnikov D.A.</i>	
<b>OPTIMIZATION OF THE PURIFICATION PROCESS AND INVESTIGATION OF CONCENTRATED HYDROSOLS OF SILVER NANOPARTICLES.....</b>	<b>252</b>
<i>Vorobyev S.A., Nikolina N.D., Mikhlin Yu.L.</i>	
<b>INVESTIGATION OF THE CORROSION CHARACTERISTICS OF HASTELLOY™ ALLOYS BY THE CYCLIC POLARIZATION METHOD IN THE CONDITIONS OF LOW-TEMPERATURE LEACHING OF LOW-NICKEL PYRRHOTITE PRODUCT.....</b>	<b>254</b>
<i>Kalashnikova M.I., Lisakov Iu.N., Naumenko G.E., Saltykov P.M.</i>	
<b>KINETICS OF TENNANTITE, CHALCOPYRITE, AND SPHALERITE DISSOLUTION IN NITRIC ACID.....</b>	<b>256</b>
<i>Dizer O.A., Karimov K.A., Kuzas E.A., Babintsev A.A., Rogozhnikov D.A.</i>	
<b>THE USE OF COMBINED DETOX CIRCUITS FOR CIL TAILINGS .....</b>	<b>264</b>
<i>Sharypov R.S., Astapchik S.V., Klimantsev V.S., Proskuryakova I.A., Kovalev S.V., Kovalev E.V.</i>	
<b>SEMI-INDUSTRIAL TESTING OF PRESSURE OXIDATION TECHNOLOGY OF CARBONACEOUS GOLD-SULFIDE CONCENTRATES USING NITRIC ACID AS A SECONDARY OXIDIZER.....</b>	<b>266</b>
<i>Gordeev D.V., Fomenko I.V., Lyakh S.I., Polezhaev S.Yu.</i>	
<b>PROSPECTS FOR IMPROVING TITANIUM PRODUCTION METHODS.....</b>	<b>272</b>
<i>Chemezov O.V., Babintsev A.A., Trushkova A.A.</i>	
<b>PALLADIUM EXTRACTION FROM CHLORIDE SOLUTIONS WITH THE DISULFIDE OF DITHIOPHOSPHINIC ACID .....</b>	<b>279</b>
<i>Grigorieva N.A., Fleitlikh I.Yu.</i>	
<b>ABOUT MOBILITY AND SOME FORMS OF GOLD DURING LEACHING OF THEM WITH HUMIC AGENTS .....</b>	<b>281</b>
<i>Zashikhin A., Suvorova O.</i>	

<b>SORPTION TECHNOLOGIES AS A TOOL FOR ENVIRONMENTAL SAFETY OF METALLURGICAL PRODUCTION.....</b>	<b>287</b>
<i>Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Shumilova L.V.</i>	
<b>RESEARCH OF THE PROCESS OF THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF MOLYBDENITE BY BRYCITE.....</b>	<b>291</b>
<i>D. P. Khomoksonova, Inna G. Antropova</i>	
<b>LITHIUM HYDROXIDE PRODUCTION BY MEMBRANE ELECTROLYSIS METHOD.....</b>	<b>293</b>
<i>Zhilin K.P., Korolkova I.V.</i>	
<b>RECOVERY OF THE BIOOXIDATION PROCESS FOR GOLD SULFIDE CONCENTRATES IN PRODUCTION BIOREACTORS .....</b>	<b>298</b>
<i>Belyi A.V., Solopova N.V., Krasilnikov G.S.</i>	
<b>HYDROTHERMAL TRANSFORMATIONS OF LANTHANIDE PHOSPHATES IN SYSTEMS WITH IRON(3+) OXIDES (HYDROXIDES) IN ACIDIC SOLUTIONS.....</b>	<b>300</b>
<i>Kuzmin D.V., Gudkova N.V., Kuzmina A.A., Vorobyev S.A., Leskiv M.N., Kuzmin V.I.</i>	
<b>THE USE OF COMBINED TECHNOLOGY FOR PROCESSING DUST OF COPPER-STEELING PRODUCTION .....</b>	<b>306</b>
<i>Bludova D.I., Mamyachenkov S.V., Khanzhin N.A., Mochalov B.K.</i>	
<b>SINGLE-STAGE METHOD OF ELUTION OF NICKEL IONS FROM KU-2-8 CATION-EXCHANGE RESIN TO FORM A SOLID PRODUCT.....</b>	<b>314</b>
<i>Krolikov A.E., Nemkova D.I. , Saikova S.V.</i>	
<b>INVOLVEMENT OF THE LIQUID PHASE OF TAILS IN THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF INTENSIVE CYANISATION AND SORPTION LEACHING .....</b>	<b>322</b>
<i>Astapchik S.V., Klimantsev V.S., Kashirin D.M., Kovalev S.V., Malashonok A.P.</i>	
<b>COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME PROPERTIES OF CASTINGS FROM CAST IRON GRADE 330×17L OBTAINED BY DIFFERENT METHODS.....</b>	<b>324</b>
<i>Jumaev Akhmadjon, Mansurov Yulbarskhon, Kulikov Vitaliy, Kvon Svetlana, Akhmedov Khasan</i>	
<b>THE STUDIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF CUFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY ANION-EXCHANGE CO-PRECIPITATION METHOD IN THE PRESENCE OF POLYSACCHARIDES .....</b>	<b>328</b>
<i>Pavlikov A.Y., Saikova C.B., Nemkova D.I., Samoilo A.S.</i>	

## СОДЕРЖАНИЕ

ГЕННАДИЙ ЛЕОНИДОВИЧ ПАШКОВ .....	13
ИТОГИ РАБОТЫ .....	17

### СЕКЦИЯ «ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ»

<b>ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ЗОЛОТОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТАХ .....</b>	<b>20</b>
<i>Борисов Р.В., Брагин В.И.</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЕВОШПАТОВОГО И СЛЮДЯНОГО КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА .....</b>	<b>25</b>
<i>Бурдакова Е.А., Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Плотникова А.А. Бакишева И.И.</i>	
<b>РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ .....</b>	<b>32</b>
<i>Кизяев Д.А., Прокопьев И.В., Нафталя М.Н., Федотова Я.Ю., Брагин В.И.</i>	
<b>ПОДГОТОВКА КОЛЛЕКТИВНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ПЕРЕД ЦИКЛОМ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ .....</b>	<b>36</b>
<i>Лесникова Л.С., Дациев М.С., Чикильдин Д.Е., Лихачева Т.А.</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА РЯДЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИАЛА ПРОТЕКАНИЯ .....</b>	<b>38</b>
<i>Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л.</i>	
<b>КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕАГЕНТОВ .....</b>	<b>50</b>
<i>Чэнь Цзяньхуа, Ян Чжиюнь</i>	
<b>СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ РУД НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА ООО «НПП КВАЛИТЕТ» .....</b>	<b>62</b>
<i>Меджибовский А.С., Нафталя М.Н., Абдукадыров А.А., Казин И.А., Дементьев А.В., Блиев Э.А., Херсонский М.И., Кизяев Д.А., Антоненко Л.В., Федотова Я.Ю.</i>	
<b>ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ТАЛНАХСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКЕ .....</b>	<b>79</b>
<i>Лесникова Л.С., Крупнов Л.В., Бердышев С.А., Сисина А.Н.</i>	
<b>ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ СОБИРАТЕЛЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И ЕГО ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ НА ВОЛЬФРАМОВОМ РУДНИКЕ ВК .....</b>	<b>87</b>
<i>Хайшэн Хань, Вэньцзюань Сунь, Чжао Вэй, Руолин Ван</i>	
<b>ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТА И ТОЧИЛИНИТА .....</b>	<b>97</b>
<i>Иванеева А.Д., Борисов Р.В., Фетисова О.Ю., Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Томашевич Е.В., Карасев С.В., Михлин Ю.Л.</i>	



<b>ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО РЕАГЕНТА- ДЕПРЕССОРА МЫШЬЯКА ПРИ ФЛОТАЦИИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....</b>	<b>101</b>
<i>Дергилев А.С., Булгаков С.В., Елизаров Р.Г., Климанцев В.С., Шпильков А.В., Малыхин Д.В.</i>	

<b>О ПОВЫШЕНИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТРУДНОПРОМЫВИСТЫХ РОССЫПЕЙ.....</b>	<b>105</b>
<i>Муравьев В.Р., Алгебраистова Н.К., Прокопьев И.В., Комарова Е.С.</i>	

<b>МИКРОФЛЮИДИКА КАК ВОЗМОЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ.....</b>	<b>110</b>
<i>Зашихин А.В.</i>	

## **СЕКЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**

<b>ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ.....</b>	<b>116</b>
<i>Головкин Д.И., Дизер О.А., Шкляев Ю.Е., Рогожников Д.А.</i>	

<b>СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ МАГНИТНЫХ ЖЕЛЕЗОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ.....</b>	<b>123</b>
<i>Карпов Д.В., Воробьев С.А., Антипова Ю.В., Сайкова С.В., Михлин Ю.Л.</i>	

<b>РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ(0) В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ.....</b>	<b>128</b>
<i>Борисов Р.В., Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Акименко А.А.</i>	

<b>ПОЛНОЕ УДАЛЕНИЕ АМОРФНОЙ СТЕКЛОВИДНОЙ МАССЫ ИЗ ЗОЛЫ УНОСА УГОЛЬНЫХ ТЭЦ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРОМ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА.....</b>	<b>133</b>
<i>Шопперт А.А., Логинова И.В., Чайкин Л.И., Рахмонов А.А., Валеев Д.В.</i>	

<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ ОТЛИВКИ АНОДНОЙ МЕДИ.....</b>	<b>143</b>
<i>Бородин А.Д.</i>	

<b>ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ.....</b>	<b>150</b>
<i>Лаевский С.И., Маркелов А.В., Фоменко И.В.</i>	

<b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ ПЕЧИ СПЕКАНИЯ БОКСИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕКТИВНОЙ СМОЛЫ PUROMET MTS9580.....</b>	<b>156</b>
<i>Напольских Ю.А., Шопперт А.А., Логинова И.В.</i>	

<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ CU (II) И FE (III).....</b>	<b>164</b>
<i>Третьяк М.А., Каримов К.А., Солиев М.А., Крицкий А.В., Рогожников Д.А.</i>	

<b>ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОНИ МАНСУР (ТАДЖИКИСТАН).....</b>	<b>172</b>
<i>Гайбуллаева З.Х., Асроров Б.И., Бахриддинзода Ш.Б., Шарифов А.</i>	

<b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>177</b>
<i>Пучкина В.А., Маркелов А.В., Плешков М.А.</i>	

<b>МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА С <math>\alpha</math>-ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ.....</b>	<b>182</b>
<i>Удалова Т.А., Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i>	

<b>МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ, ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>190</b>
<i>Удалова Т.А., Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i>	
<b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОЛЬФРАМИТА .....</b>	<b>198</b>
<i>Пикулин К.В., Гуляева Р.И., Петрова С.А., Галкова Л.И.</i>	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au .....</b>	<b>205</b>
<i>Немкова Д.И., Кроликов А.Е., Павликов А.Ю., Сайкова С.В.</i>	
<b>ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>211</b>
<i>Холькин А.И., Патрушева Т.Н., Храпко Н.Н., Белоусов А.Л.</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВСКРЫТИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ СМЕСЬЮ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ .....</b>	<b>219</b>
<i>Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Этов Д.Г., Дмитриева Е.Э.</i>	
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОУРАНОВОЙ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ .....</b>	<b>227</b>
<i>Шипнигов А.А., Епифоров А.В., Собенников Р.М.</i>	
<b>КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА .....</b>	<b>234</b>
<i>Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Тимакова Е.В.</i>	
<b>ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ. ....</b>	<b>238</b>
<i>Крупнов Л.В., Малахов П.В., Озеров С.С., Мидюков Д.О.</i>	
<b>АССОЦИИЦИ МИКРООРГАНИЗМОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЛИМПИАДИНСКОЙ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ.....</b>	<b>244</b>
<i>Белый А.В., Солопова Н.В.</i>	
<b>ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ФАЗЫ ФЕРРОСИЛИЦИЯ, ИНКАПСУЛИРУЮЩИЕ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ .....</b>	<b>248</b>
<i>Кузас Е.А., Головкин Д.И., Сандалов И.П., Рогожников Д.А.</i>	
<b>ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА.....</b>	<b>253</b>
<i>Воробьев С.А., Николина Н.Д., Михлин Ю.Л.</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ТИПА HASTELLOY™ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАЛОНИКЕЛИСТОГО ПИРРОТИНОВОГО ПРОДУКТА.....</b>	<b>255</b>
<i>Калашикова М.И., Лисаков Ю.Н., Науменко Г.Е., Салтыков П.М.</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ТЕННАНТИТА, ХАЛЬКОПИРИТА И СФАЛЕРИТА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ .....</b>	<b>260</b>
<i>Дизер О.А., Каримов К.А., Кузас Е.А., Бабинцев А.А., Рогожников Д.А.</i>	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ СХЕМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХВОСТОВ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.....</b>	<b>265</b>
<i>Шарыпов Р.С., Астапчик С.В., Климанцев В.С., Проскурякова И.А., Ковалев С.В., Ковалев Е.В.</i>	

<b>ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ.....</b>	<b>269</b>
<i>Гордеев Д.В., Фоменко И.В., Лях С.И., Полежаев С.Ю.</i>	
<b>ЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА.....</b>	<b>275</b>
<i>Чемезов О.В., Бабинцев А.А., Трушкова А.А.</i>	
<b>ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИСУЛЬФИДОМ ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ .....</b>	<b>280</b>
<i>Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю.</i>	
<b>О ПОДВИЖНОСТИ И НЕКОТОРЫХ ФОРМАХ ЗОЛОТА ПРИ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ГУМИНОВЫМИ ПРЕПАРАТАМИ .....</b>	<b>282</b>
<i>Зашихин А.В., Суворова О.Н.</i>	
<b>СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ИНСТРУМЕНТ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>289</b>
<i>Размахнин К.К., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В.</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНИТА БРУСИТОМ .....</b>	<b>292</b>
<i>Хомоксонова Д.П., Антропова И.Г.</i>	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА .....</b>	<b>295</b>
<i>Жилин К.П., Королькова И.В.</i>	
<b>ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА БИООКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ БИОРЕАКТОРАХ.....</b>	<b>299</b>
<i>Белый А.В., Солопова Н.В., Красильников Г.С.</i>	
<b>ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С ОКСИДАМИ (ГИДРОКСИДАМИ) ЖЕЛЕЗА(3+) В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ.....</b>	<b>303</b>
<i>Кузьмин Д.В., Гудкова Н.В., Кузьмина А.А., Воробьев С.А., Лескив М.Н., Кузьмин В.И.</i>	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>310</b>
<i>Блудова Д. И., Мамяченков С.В., Ханжин Н.А., Мочалов Б.К.</i>	
<b>ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ЭЛЮИРОВАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ КАТИОНИТА КУ-2-8 С ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА .....</b>	<b>318</b>
<i>Кроликос А.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В.</i>	
<b>ВОВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ХВОСТОХРАНИЛИЩ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИНТЕНСИВНОГО ЦИАНИРОВАНИЯ И СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.....</b>	<b>323</b>
<i>Астапчик С.В., Климанцев В.С., Каширин Д.М., Ковалев С.В., Малашинок А.П.</i>	
<b>СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНА МАРКИ 330×17Л, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.....</b>	<b>326</b>
<i>Жумаев А.А., Мансуров Ю.Н., Куликов В.Ю., Квон Св.С., Ахмедов Х.И.</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ <math>CuFe_2O_4</math> ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСАХАРИДОВ .....</b>	<b>330</b>
<i>Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Немкова Д.И., Самойло А.С.</i>	

Starting from 2022, the XV International Conference "Metallurgy of Non-Ferrous, Rare and Precious Metals" bears the name of Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences G.L. Pashkov



«In my life, I was lucky to participate in major scientific and technical programs for non-ferrous metallurgy. To work side by side with the great creators of new technology, together with them to provide the power of the country with strategic metals, this is not forgotten.»

G.L. Pashkov  
from the book "The Old Notebook"

## **Gennady Leonidovich PASHKOV**

(22.08.1939 - 22.09.2017 гг.)

Outstanding metallurgical scientist, Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Director (from 1990 to 2009) of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Advisor to the Russian Academy of Sciences, co-authors Laureate of the USSR State Prize (1985) and Government Prize RF (2008).

The State Prize of the USSR was awarded for the creation of a modern rare-metal production at the Ust-Kamenogorsk lead-zinc plant (UK SCC, Republic of Kazakhstan), in 2008 - the Prize of the Government of the Russian Federation for the creation and industrial application of new extraction processes and combined hydrometallurgical schemes for processing of non-traditional and technogenic raw materials and industrial products of the production of rare and non-ferrous metals.

G.L. Pashkov was born in 1939 in the village of Leninskoye in the Far East into a military family. He successfully graduated from school in Tyumen, and in 1962 he graduated from the Faculty of Physics and Mathematics

of the Petropavlovsk Pedagogical Institute (Northern Kazakhstan). He began his career as an apparatchik in the rare metal department of the hydrometallurgical shop of the Criminal Code of the StsK. While working at the plant, he graduated from the All-Union Correspondence Polytechnic Institute and received a second higher education - a metallurgical engineer. Already in 1970, he successfully defended his Ph.D. thesis at MISiS.

From 1976 to 1983 he worked as a deputy director of the Hydrotsvetmet Institute (Novosibirsk), and in the summer of 1983, at the invitation of A.I. Kholkin, at that time director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS), Gennady Leonidovich moved to Krasnoyarsk. He worked at the Institute until September 22, 2017.

In 1987 G.L. Pashkov defended his doctoral dissertation, and in 2000 he was elected to the Russian Academy of Sciences, a corresponding member of the Russian Academy of Sciences. He paid much attention to youth, was the head of the Department of Inorganic Chemistry (1990-

2000) of the Krasnoyarsk State University, now SFU. Under his leadership, 4 doctoral and more than 20 master's theses were defended. Author and co-author of about 600 scientific papers, more than 100 patents, 14 of which are foreign. For his work he was awarded government awards: the Order of Friendship (1998), the Order of Honor (2008) and 4 medals.

He paid much attention to scientific and organizational activities. In 2008, together with Doctor of Technical Sciences, Professor Petr Vasilievich Polyakov, they decided to unite three large conferences held in the city of Krasnoyarsk: "Aluminum of Siberia", "Gold of Siberia" and "Metallurgy of non-ferrous and rare metals" "under one roof", and already in September 2009, the First International Congress and Exhibition "Non-Ferrous Metals and Minerals" was held, which annually gathered more than 600 participants.

Colleagues of Gennady Leonidovich noted his love of life, democracy and goodwill. An erudite, a person with a great sense of humor, able to organize a team around him and aim it

at achievements. He was extremely receptive to everything new. You could always come to him for advice and there is no doubt that he will support any, even the most adventurous idea (if, of course, there is something there!). He loved the theater, was fond of sports (he was once the champion of Kazakhstan in javelin throwing) - skiing, chess, sport hunting, etc.

**We remember him!**

Organizing Committee

С 2022 года XV международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» носит имя члена-корреспондента РАН Г.Л. Пашкова



«В жизни мне повезло – участвовать в крупных научно-технических программах по цветной металлургии. Работать рядом с великими творцами новой технологии, вместе с ними обеспечивать могущество страны стратегическими металлами, такое не забывается»

Г.Л. Пашков  
из книги «Старая тетрадь»

## **Геннадий Леонидович ПАШКОВ**

(22.08.1939 - 22.09.2017 гг.)

Выдающийся ученый-металлург, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор (с 1990 по 2009 годы) Института химии и химической технологии СО РАН, советник РАН, в составе соавторов Лауреат Государственной премии СССР (1985 г.) и Премии Правительства РФ (2008 г.).

Государственная премия СССР была присуждена за создание современного редко-металльного производства на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (УК СЦК, Республика Казахстан), в 2008 г. – премия правительства Российской Федерации за создание и промышленное применение новых экстракционных процессов и комбинированных гидрометаллургических схем для переработки нетрадиционного и техногенного сырья и промышленных продуктов производства редких и цветных металлов.

Г.Л. Пашков родился в 1939 году в селе Ленинское на Дальнем Востоке в семье военного. Успешно закончил школу в Тюмени, а в 1962 году – физико-математический факультет Петропавловского педагогического

института (Северный Казахстан). Свою трудовую деятельность он начал аппаратчиком редкометалльного отделения гидрометаллургического цеха УК СЦК. Работая на комбинате, он окончил Всесоюзный заочный политехнический институт и получил второе высшее образование – инженер-металлург. Уже в 1970 г. успешно защитил в МИСиС кандидатскую диссертацию.

С 1976 по 1983 годы работал зам. директора института «Гидроцветмет» (Новосибирск), а летом 1983 года по приглашению А.И. Холькина, в то время директора Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), Геннадий Леонидович переехал в Красноярск. В Институте он проработал до 22 сентября 2017 года.

В 1987 году Г.Л. Пашков защитил докторскую диссертацию, а в 2000 году был избран в состав Российской академии наук, членом-корреспондентом РАН. Большое внимание уделял молодежи, был заведующим кафедрой неорганической химии (1990-2000 гг.) КрасГУ, ныне СФУ. Под его руководством были защищены 4 докторских и более 20 кандидатских диссертаций. Автор и соавтор око-

ло 600 научных трудов, более 100 патентов из них 14 – зарубежных. За свой труд награжден правительственными наградами: Орден Дружбы (1998 г.), Орден Почета (2008 г.) и 4 медали.

Большое внимание уделял научно-организационной деятельности. В 2008 г. вместе с д.т.н., профессором Петром Васильевичем Поляковым, приняли решение объединить три больших конференции, проходящих в городе Красноярске: «Алюминий Сибири», «Золото Сибири» и «Металлургия цветных и редких металлов» «под одной крышей», и уже в сентябре 2009 года состоялся Первый международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы», ежегодно собиравший более 600 участников.

Коллеги Геннадия Леонидовича отмечали его жизнелюбие, демократичность и доброжелательность. Эрудит, человек, с большим чувством юмора, умеющий организовывать вокруг себя коллектив и нацелить его на достижения. Он был чрезвычайно восприимчив ко всему новому. К нему всегда можно

было прийти за советом и можно не сомневаться, что он поддержит любую, даже самую авантюрную идею (если, конечно, там что-то есть!). Любил театр, увлекался спортом (сам когда-то был чемпионом Казахстана по метанию копья) – лыжами, шахматами, спортивной охотой, и др.

**Мы о нём помним!**

Оргкомитет



## CONCLUSIONS

### **XV International Conference "Metallurgy of Non-Ferrous, Rare and Precious Metals" named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady**

On September 6-8, 2022, for the first time in the auditoriums of the Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University, the XV International Conference "Metallurgy of Non-Ferrous, Rare and Precious Metals named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady Leonidovich Pashkov" was held in the city of Krasnoyarsk.

The Conference was organized by the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and the Institute of Nonferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University. At the opening of the event, the director of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Oksana Pavlovna Taran spoke. She stressed that at this time, the competent interaction of all sides of the conditional triangle "Education - Science - Production" guarantees that cooperation will be sustainable and will bear fruit." Vladimir Nikolaevich Baranov, Director of the ICM&M SFU, noted that the purpose of the conference is innovative solutions in the mining industry and metallurgy, discussion of the results of scientific research in such areas as: environmental friendliness of production, subsoil use, energy saving, as well as the exchange of experience. Welcoming speeches were addressed to the participants by Vladimir Sergeevich Kazakov, Head of the Department of Science and Innovation Activities of the Siberian Federal University, and Petr Vasilyevich Polyakov,

Chairman of the International Congress "Non-Ferrous Metals and Minerals".

The program of the Conference included the presentation of 56 reports by the participants, 18 of them on-line in two sections: "MINERAL PROCESSING" and "METALLURGY OF NON-FERROUS, RARE AND PRECIOUS METALS", as well as holding a ROUND TABLE on 07.09 "New practices and the role of education in shaping scientific and technological agenda of the mining and metallurgical complex. In addition, an introductory tour of the departments and classrooms of the ICM&M SFU was organized and conducted. The conference was held with the financial support of the Regional Fund for Scientific and Scientific and Technical Activities (Application code: 2022063008840).

About 90 people from Russia, Kazakhstan, Uzbekistan, Tajikistan and China took part in the work of the Conference, held this year in a mixed format on the domestic platform Webinar.ru. Researchers and graduate students from three departments of the Russian Academy of Sciences presented their reports to the attention of the participants: the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, and a number of institutes of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, such as: Institute of Chemical Technology (Krasnoyarsk) , BIP (Ulan-Ude), IHTTiM (Novosibirsk), as well as reports were made from Giredmet, Irkutsk, Gipronickel, Yekaterinburg. Active participation



in the Conference was taken by researchers, graduate students, undergraduates and students, research engineers of the Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Transbaikalian State University, Chita. It should be noted that the speakers of large industrial enterprises presented their reports on the achievements and problems of production: MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Research Center of JSC Polyus Krasnoyarsk, Research Center Nietz Technologies and OOO Flotek, St. Petersburg, NPP Kvalitet LLC, Lyubertsy, Kazzinc LLP, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan.

For the first time, representatives of the Irkutsk Oil Company, NN Development LLC and Almazintekh-consultations and engineering LLC, Moscow, Kola MMC JSC, Monchegorsk, and others took part in the Conference without presentations.

On-line reports were heard by representatives of Chinese science: Han Haisheng, School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha and Chen Jianhua, Doctor, Professor, Guangxi University, Shenyang. Reports were announced from the Tajik Technical University named after acad. M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan and Navoi State Mining and Technological University, Navoi, Republic of Uzbekistan.

At the end of the second working day of the Conference, a ROUND TABLE was held: "New practices and the role of education in shaping the scientific and technological agenda of the

mining and metallurgical complex" chaired by the director of the SFU Institute of Mathematics and Mathematics Baranov V.N. The participants were presented with presentations on topical issues of higher education and training of specialists for large industrial enterprises of the country. For three hours, the problems of school education, the preparation of applicants were discussed, the issues of teaching students of the first years of study were discussed. It was noted that the ITCM&M SFU has already developed special programs for undergraduates in enrichment and metallurgists, according to which purposeful training of specialists is carried out on the orders of enterprises: Rusal, Norilsk Nickel, Polyus. In turn, the participant of the Conference Baksheev S.P. gave information about the Polyus Class, an educational project of the Polyus gold mining company, which was opened in the Krasnoyarsk Territory in 2021. The project participants were 20 tenth-graders from Krasnoyarsk, Kansk and Achinsk, who passed the competitive selection (for more details, see DELA: <https://dela.ru/news/275915/>).

At the end of the Conference, the Chairman of the Organizing Committee Oleinikova N.V. spoke, drawing attention to the fact that for the first time the event bears the name of a corresponding member of the Russian Academy of Sciences, a talented metallurgical scientist Gennady Leonidovich Pashkov. She was supported and many kind words were expressed about Gennady Leonidovich Naftal M.N. (NPP "Quality"), Bely A.V. (CJSC Polyus-Krasnoyarsk) and others.

### **Following the results of the Conference:**

- noted: the timeliness of its holding, active discussion of achievements and problems in the production of non-ferrous, rare and precious metals, the exchange of results of scientific research in the field of technological processes, ecology and rational environmental management, integrated development and conservation of mineral resources, resource and energy saving, establishing close contacts research organizations and industrial enterprises;
- It was emphasized that the Conference is being held for the second year without organizational fees, as a result of which more than half of the speakers are young scientists, researchers, graduate students and even students;
- Wishes were expressed to further support the annual organization and holding of this event, to direct the Organizing Committee of the Conference to create its own website, expand the advertising process, search for sponsoring partners, and the Program Committee to cooperate with leading Russian journals in terms of publishing special issues of the Conference.

Following the results of the work of the XV International Conference "Metallurgy of non-ferrous, rare and noble metals" named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady Leonidovich Pashkov "in 2022, an electronic Collection of Reports in Russian and English, indexed in the RSCI database, will be published.

The Organizing Committee thanks all the participants of the Conference and looks forward to meeting in 2023.

# ИТОГИ РАБОТЫ

---

## **XV международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени член-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова**

6–8 сентября 2022 года в городе Красноярске впервые в аудиториях Института цветных металлов и материаловедения СФУ прошла XV международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов имени член-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова».

Организаторами Конференции являлись Институт химии и химической технологии СО РАН и Институт цветных металлов и материаловедения СФУ. На открытии мероприятия выступили: директор ИХХТ СО РАН Оксана Павловна Таран. Она подчеркнула, что в данное время грамотное взаимодействие всех сторон условного треугольника «Образование – Наука – Производство» гарантирует, что сотрудничество будет устойчивым и принесёт свои плоды». Директор ИЦМиМ СФУ Владимир Николаевич Баранов отметил, что цель конференции – это инновационные решения в горнодобывающей отрасли и металлургии, обсуждение результатов научных исследований в таких областях как: экологичность производства, недропользование, энергосбережение, а также обмен опытом. С приветственными речами к участникам обратились Владимир Сергеевич Казаков, руководитель Департамента науки и инновационной деятельности СФУ и Петр Васильевич Поляков, председатель международного Конгресса «Цветные металлы и минералы».

Программа Конференции включала представление участниками 56 докладов, из них 18 – в режиме on-line на двух секциях: «ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ» и «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ», а также проведение 07.09 КРУГЛОГО СТОЛА «Новые практики и роль образования в формировании научно-технологической повестки горно-метал-

лургического комплекса». Помимо была организована и проведена ознакомительная экскурсия по кафедрам и аудиториям ИЦМиМ СФУ. Конференция проводилась при финансовой поддержке Краевого фонда научной и научно-технической деятельности (Код заявки: 2022063008840).

В работе Конференции, проведенной в этом году в смешанном формате на отечественной платформе Webinar.ru, приняли участие около 90 человек из России, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана и Китая. Свои доклады вниманию участников представили научные сотрудники и аспиранты из трех отделений РАН: Института химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, и ряда институтов Сибирского отделения РАН, таких как: ИХХТ (г. Красноярск), БИП (г. Улан-Удэ), ИХТТИМ (г. Новосибирск), а также были сделаны доклады из Гиредмета, г. Иркутск, «Гипроницеля», г. Екатеринбург. Активное участие в проведении Конференции приняли научные сотрудники, аспиранты, магистранты и студенты, инженеры-исследователи Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Забайкальского государственного университета, г. Чита. Необходимо отметить, что свои доклады о достижениях и проблемах производства представили докладчики крупных промышленных предприятий: «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск», Научно-исследовательский центр «Nietz Technologies» и ООО «Флотек», г. Санкт-Петербург, ООО «НПП Квалитет», г. Люберцы, ТОО «Казцинк», Усть-Каменогорск, Республика Казахстан.

Впервые в Конференции приняли участие без докладов представители Иркутской нефтяной компании, ООО «НН Девелопмент» и ООО «Алмазтех-консультации и инжиниринг», Москва, АО «Кольская ГМК», г. Мончегорск, и другие.

В on-line режиме были заслушаны доклады представителей китайской науки: Хана Хайшэна, Школы переработки полезных ископаемых и биоинженерии Центрально-Южного университета, г. Чанша и Чэня Цзяньхуа, доктора, профессора Университета Гуанси, г. Шэньян. Были заявлены доклады из Таджикского технического университета имени акад. М.С. Осими, г. Душанбе, Республики Таджикистан и Навоийского государственного горного и технологического университета, г. Навои, Республики Узбекистан.

В конце второго рабочего дня Конференции был проведен КРУГЛЫЙ СТОЛ: «Новые практики и роль образования в формировании научно-технологической повестки горно-металлургического комплекса» под председательством директора ИЦМиМ СФУ Баранова В.Н. Вниманию участников были представлены презентации по актуальным проблемам высшего образования и подготовки специалистов для крупных промышленных предприятий страны. В течение трех

часов обсуждались проблемы школьного образования, подготовки абитуриентов, дискутировались вопросы обучения студентов первых лет обучения. Было отмечено, что в ИЦМиМ СФУ для магистрантов - обогатителей и металлургов, уже разработаны специальные Программы, по которым ведется целенаправленная подготовка специалистов по заказу предприятий: «Русал», «Норильский никель», «Полюс». В свою очередь участник Конференции Бакшеев С.П. дал информацию о «Полюс-классе» – образовательном проекте золотодобывающей компании «Полюс», который был открыт в Красноярском крае в 2021 году. Участниками проекта стали 20 десятиклассников из Красноярска, Канска и Ачинска, прошедшие конкурсный отбор (подробнее на ДЕЛА: <https://dela.ru/news/275915/>).

В заключение работы Конференции выступили Председатель оргкомитета Олейникова Н.В., обратив внимание на то, что впервые мероприятие носит имя член-корреспондента РАН, талантливого ученого-металлурга Геннадия Леонидовича Пашкова. Её поддержали и много добрых слов высказали о Геннадии Леонидовиче Нафталъ М.Н. (НПП «Квалитет»), Белый А.В. (ЗАО «Полюс-Красноярск») и другие.

### **По итогам работы Конференции:**

- отмечены: своевременность ее проведения, активное обсуждение достижений и проблем в области производства цветных, редких и благородных металлов, обмен результатами научных исследований в области технологических процессов, экологии и рационального природопользования, комплексного освоения и сохранения недр, ресурсо- и энергосбережения, налаживание тесных контактов научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий;
- подчеркнуто, что Конференция второй год проводится без организационных взносов, в результате чего более половины докладчиков – это молодые ученые, исследователи, аспиранты и даже студенты;
- высказаны пожелания и в дальнейшем поддерживать ежегодную организацию и проведение этого мероприятия, нацелить Организационный комитет Конференции на создание своего сайта, расширение рекламного процесса, поиск партнеров-спонсоров, а Программный комитет – на сотрудничество с ведущими российскими журналами в плане опубликования специальных выпусков Конференции.

По итогам работы XV международной Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова» в 2022 году будет издан электронный Сборник докладов на русском и английском языках, индексируемый в базе РИНЦ.

Оргкомитет благодарит всех участников Конференции и надеется на встречу в 2023 году.

# Section "Ore beneficiation"

## Секция «Обогащение полезных ископаемых»

---

### FORMATION OF SECONDARY GOLD MINERALIZATION IN OLD TAILINGS

*Borisov R.V.<sup>1,2</sup>, Bragin V.I.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk

e-mail: roma\_boris@list.ru

In this work, a secondary gold mineralization process taking place during interaction of gold-bearing solutions with primary tails of sulfide and oxidized ore's processing along with secondary limonite forming when storing of those ores was investigated. Pyrite, magnetite, arsenopyrite, pyrrhotite, antimonite can be distinguished among the main ore minerals in tailings samples. The main non-metallic minerals are quartz, the content of which varies from 58 to 81%, calcite, muscovite, biotite, chlorite, and gypsum. Limonite (a mixture of goethite with hydrogoethite, lepidocrocite, hematite, carbonates, and other secondary minerals) is widely distributed in the tailings of the processing of sulfide and oxidized ores. A sample of secondary formed limonite is scaly particles of iron hydroxides with admixtures of calcite and quartz.

Using low temperature gas adsorption technique, high values of specific surface for tail materials, up to 20 m<sup>2</sup>/g, were measured. Material surface can play an important role in processes of sorption and reduction. Using X-ray photoelectron spectroscopy, it was established that dominating secondary gold mineralization species is elemental one, with a minor fraction of Au(I) ionic species being persisted. The Au(III) ions were shown to selectively deposited from

solutions at 25°C and pH 6.9-7.3 onto pyrite, arsenopyrite and limonite surfaces which gives rise to isolated metallic particles of 30-1000 nm in size along with mineral aggregates with complicated structure and composition including oxidized Sb minerals, limonite and nano-sized gold. When testing tails of oxidized ores processing, gold deposited on a mixture of Fe and Mn oxide hydrates were observed. Morphological features and size distributions of secondary gold entities on different supports, and composition of formed species were studied. In spite of sulfide and oxidized ore processing tails in which gold was reduced selectively on specific minerals, on the secondary formed limonite with calcite impurities (up to 10 %mass) and quartz, gold nanoparticles with sizes up to 500 nm uniformly distributed over material surface were found. Possible gold reduction mechanisms on the surfaces of oxidized minerals were explored.

This work was conducted within the framework of the budget project # 0287-2021-0014 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS

# ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ЗОЛОТОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТАХ

*Борисов Р.В.<sup>1,2</sup>, Брагин В.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,  
Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск  
e-mail: roma\_boris@list.ru

В работе исследован процесс формирования вторичной золотой минерализации при контакте водных растворов, содержащих ионы золота, с первичными минералами хвостов переработки сульфидных и окисленных руд, а также вторичным лимонитом, образующимся в условиях хвостохранилища при длительном хранении. Среди основных рудных минералов в пробах хвостов можно выделить пирит, магнетит, арсенопирит, пирротин, антимонит. Основными нерудными минералами являются кварц, содержание которого варьирует от 58 до 81 %, кальцит, мусковит, биотит, хлорит, гипс. Лимонит (смесь гётита с гидрогётитом, лепидокрокитом, гематитом, карбонатами и другими вторичными минералами) широко распространён в хвостах переработки сульфидных и окисленных руд. Проба вторично образованного лимонита представляет собой чешуйчатые частицы гидроокислов железа с примесями кальцита и кварца.

Методом низкотемпературной газовой адсорбции установлено, что для материалов хвостов характерны высокие значения удельных поверхностей, до 20 м<sup>2</sup>/г. Поверхность материалов может играть важную роль в процессах сорбции и восстановления.

Показано, что ионы Au(III) селективно осаждаются из раствора при температуре 25°C и pH 6.9-7.3 на пирите, арсенопирите и лимоните, формируя отдельные металлические частицы с размерами 30-1000 нм, а так-

же минеральные агрегаты сложного строения и состава, включающие окисленные минералы сурьмы, лимонит и нанодисперсное золото. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что во вторичной минерализации доминирующей формой является золото(0), при соответствующем количестве Au(I).

В пробах хвостов переработки окисленных руд обнаружено осаждение золота на смеси гидратов оксидов железа и марганца. Изучены особенности морфологии и распределения крупности вторичных золотин на различных минералах – носителях и состав новообразований. На вторично образованном лимоните, в котором обнаружены примеси кальцита (до 10% масс.) и кварца, частицы золота имеют размеры до 500 нм и равномерно распределены по всей поверхности материала, в отличие от хвостов переработки сульфидных и окисленных руд, где золото селективно восстанавливалось на определенных минералах. Рассмотрены возможные механизмы восстановления золота на поверхности окисленных минералов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

# STUDY OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING FELDSPAR AND MICA CONCENTRATES FROM THE FELDSPAR RAW MATERIAL OF THE URAL REGION

*Burdakova E.A.<sup>1,2</sup>, Bragin V.I.<sup>1,2</sup>, Usmanova N.F.<sup>2,1</sup>, Plotnikova A.A.<sup>1</sup>, Baksheeva I.I.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Siberian Federal University, Svobodny Ave., 79, 660041, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> ICCT SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS, Akademgorodok, 50 p.24, 660036, Krasnoyarsk, Russia

Feldspar raw materials are the most important source of oxides of alkali metals, alumina and silica. About 90% of feldspars are consumed by glass and ceramic production: potassium feldspars are used in the electroceramic, electrode, abrasive and porcelain-faience industries, for the manufacture of high-voltage porcelain; sodium - in the manufacture of vitreous porcelain and the production of enamels; mixed raw materials - for building ceramics [1]. The use of feldspars in the ceramic industry is based on their ability to melt at relatively low temperatures to form a vitreous matrix. In the glass industry, feldspars are used to introduce aluminum oxide into the mixture, the presence of which improves the chemical and mechanical properties of glass [2]. The suitability of raw materials for a particular area of consumption is determined by an indicator representing the ratio of the mass fraction of potassium oxide to sodium oxide, or potassium module (Km). Based on this, feldspar raw materials and concentrates from it are usually classified as high-potassium (Km  $\geq 3$ ), potassium (Km not less than 2), potassium-sodium (Km more than 0.9), and sodium (Km is not standardized).

In Russia, the leaders in the reserves of feldspar raw materials are the North-Western Federal District (50.7%), the Urals region (31.4%), the Far Eastern Federal District (15.9%) [3]. The qualitative characteristics of the Ural raw materials often do not meet the requirements of industries in an unenriched form. For example, raw materials do not meet the mechanical and electrical strength for making products from fine ceramics, or do not meet the whiteness properties for the production of household porcelain. The main harmful impurities in feldspar concentrates are calcite, iron hydroxides, biotite, pyrite, tourmaline, aegirine, the presence of quartz, plagioclase, nepheline, sericite, kaolinite is undesirable. Practice shows that for the enrichment of feldspar raw materials, flotation and magnetic separation are most often used to obtain concentrates that meet the requirements [4-7].

In finished feldspar concentrates, GOST or TU, depending on the brand, regulates the

content of iron oxide (not higher than 0.2%), aluminum oxide (not less than 16%), silica, the mass fraction of the sum of potassium and sodium oxides (not less than 11%), the amount of oxides of calcium and magnesium (not more than 1%).

In the laboratory, studies of three samples of different material composition of the Ural region were carried out. Sample 1 is represented mainly by granitic pegmatites; sample 2 - biotite-muscovite granites; sample 3 - mixed raw materials. The purpose of the research was a comparative assessment of the material composition and technological properties of the studied samples. In the course of the experiments, the mineral and chemical composition of the initial ore samples were established, the kinetics of grinding the sample material was studied, flotation tests and tests on the magnetic separation of flotation concentrates were carried out.

Determination of the kinetics of grinding and subsequent flotation studies was carried out on samples weighing 1 kg. Flotation was performed on laboratory mechanical flotation machines with a chamber volume of 2 L, 0.75 L, 0.5 L, 0.25 L, 0.15 L, depending on the operation. The solid content in the chamber was ~30%. The reagents were supplied in the form of solutions with a concentration of: 5% for soda; 4% sodium tallate solution; solution of liquid glass and reagent "Flon-1" - 1%; sulfuric acid - 5% solution, diesel fuel - in drop form, hydrofluoric acid - concentrated solution.

Flotation was carried out in an open cycle according to the scheme of direct selective flotation at a size in the feed operation of 45% of the class minus 0.074 mm, with preliminary desliming according to the class of -0.044 mm. In the first flotation cycle, dark-colored minerals were isolated, in the second, mica minerals were flotation from the tailings of the previous cycle, then a feldspar concentrate was obtained from the mica flotation tailings. Magnetic separation on a high-gradient separator was carried out in one operation in order to repurify the feldspar concentrate and reduce the mass fraction of iron oxides in it. Samples were taken from both the starting material and the enrichment products

to determine the chemical composition, as well as to perform semi-quantitative X-ray phase analysis (XRF). In enrichment products, the main valuable components ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ) and harmful impurities ( $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) were controlled. In addition, flotation concentrates were studied by electron microscopy.

According to chemical analyzes, the following was established:

- sample 1 contains, %:  $Al_2O_3$  - 14.18,  $Fe_2O_3$  - 1.33,  $Na_2O$  - 3.76,  $K_2O$  - 4.45,  $SiO_2$  - 72.25,  $CaO$  - 0.59,  $MgO$  - 0.08;
- sample 2 is characterized by the following content of determined components, %:  $Al_2O_3$  -14.37,  $Fe_2O_3$  -1.77,  $Na_2O$  - 3.61,  $K_2O$  - 4.62,  $SiO_2$  - 71.78,  $CaO$  - 0.85,  $MgO$  - 0.14;
- in sample 3, the mass fraction of components is, %:  $Al_2O_3$  -14.56,  $Fe_2O_3$  - 1.59,  $Na_2O$  - 4.11,  $K_2O$  - 4.23,  $SiO_2$ -72.71,  $CaO$ -0.73,  $MgO$  - 0.11.

Based on the value of the potassium module, all three objects of study can be attributed to the potassium-sodium type of feldspar ores. The samples are characterized by an increased content of iron oxides, which can affect the production of high quality concentrates. The main minerals of the studied samples are quartz, feldspars, represented by potassium feldspars and acid plagioclases - albite and oligoclase, and micas, which are represented by two groups - muscovite-phengite and siderophyllite-Fe-biotite. The mineral composition of all three samples is similar, but sample 3 is characterized by a somewhat higher content of feldspars (albite) and a lower content of micas. Samples 1 and 2 are almost identical in mineral composition.

The distribution of elements by size classes is homogeneous, with the exception of the distribution of iron and magnesium. These elements are associated in the composition of mineral phases, presumably biotite and siderite, capable of concentrating in classes with a particle size of 0.2-0.3 mm and a sludge of -0.044 mm. The transition to the sludge fraction is more pronounced for feldspars and micas (alkalis, calcium oxide, alumina), and to a lesser extent for quartz. Of the three samples, the pegmatite sample is more prone to sludge formation.

The process of flotation of feldspar raw materials was carried out until the foam was depleted; there were no significant differences in the duration of flotation for operations between the studied samples. The consumption of soda in dark-colored flotation was experimentally established - 250 g/t, sufficient to create pH = 8-8.5. Diesel fuel consumption was ~ 40 g/t. Sulfuric acid consumption in the mica flotation

operation was 1250 g/t. Consumption of hydrofluoric acid in the operation of feldspar flotation ~ 1000 g/t.

Preliminary desliming of sample 1 «in the head» of the technological scheme makes it possible to convert more than 43% of iron oxides into sludge (in size minus 0.041 mm), at the same time, a significant part of useful components passes into sludge - up to 30%  $Na_2O$ , up to 31.5%  $K_2O$ , about 31.54%  $Al_2O_3$ . However, for this sample, desliming is the most effective: with the same losses of  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ , only 26.15% and 29.6%  $Fe_2O_3$ , respectively, pass from the materials of sample 2 and 3 into the sludge.

The removal of dark-colored minerals by flotation makes it possible to convert a significant part of iron oxides into a foam product: from sample 1 to 28.09% with a foam product yield of 5.69%; from sample 2 - up to 45.59% into the product with a yield of 18.5%; from sample 3 - up to 52.4% into a foam product with a yield of 13.46%. The highest recovery of  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  and  $K_2O$  in the feldspar flotation concentrate was achieved for sample 1 - 42.16%, 46.9 and 41%, respectively.

When processing feldspar raw materials, additional production of mica concentrate (muscovite) is of interest. Muscovite is used in industry due to its high thermal and electrical insulating properties, and is also valued for its very perfect cleavage and transparency. Small-sized mica is enriched by the flotation method, so it seems appropriate to focus on the requirements for the ground type of mica. So, for example, the product will correspond to the SME-315 grade with the content, %:  $SiO_2$  - (44÷50),  $Al_2O_3$  - (32÷40),  $Fe_2O_3$  ≤ 5%,  $MgO$  ≤ 2,  $K_2O$  ≥ 8, separate requirements are imposed on the content  $P_2O_5$  (up to 0.1%),  $SO_3$  (also up to 0.1%), moisture content in concentrate and fineness. The flotation tests carried out did not provide the expected results: the yield of mica concentrate for all tested samples was insignificant, none of the mica concentrates meets the above requirements.

As a result of studies by the magnetic enrichment method, it was determined that the yield of the magnetic fraction during the separation of feldspar concentrate varies from 2 to 12.7%, depending on the sample. With regard to samples 1 (pegmatites) and 3 (mixed raw materials), it was found that magnetic separation does not significantly reduce the content of  $Fe_2O_3$  in a non-magnetic product: compared with the initial content in feldspar concentrate of 0.4% (sample 1), the mass fraction of iron oxides decreased to 0.39%; in the second case, from 0.34 to 0.29% (sample 3).

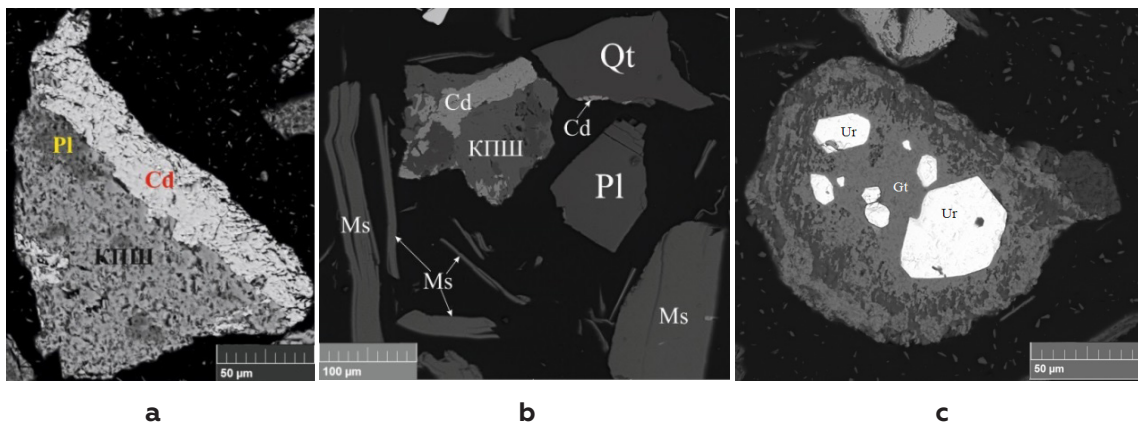


Figure 1 - Electronic photographs of sample enrichment products 1:  
 a) the magnetic fraction obtained during the repurification of the feldspar concentrate;  
 b, c) froth product of dark color flotation

On sample 2 (granites), a significant reduction in iron oxides in the feldspar concentrate after magnetic separation was achieved, however, it was also increased relative to the requirements for finished concentrates (from 1.17 to 0.25% at a rate of 0.2% for  $Fe_2O_3$ ).

Mica concentrates obtained from a pegmatite sample are significantly poorer in iron oxides than those obtained from a mixed sample and a granite sample (1.37% versus 4.08% and 8.06%, respectively). The intermediate products of the pegmatite mica cycle are also depleted in iron. This is also due to the peculiarities of the mineral forms of iron in pegmatite: open siderite and garnet are easily extracted in dark-colored flotation. At the same time, in the mixed and granite samples, biotite and chlorite partially pass into the mica cycle and enrich its middlings and mica concentrate with iron.

The mineral composition of feldspar concentrates is directly represented by feldspar, plagioclase, quartz and their intergrowths

(rarely - with albite in the granite sample), which is typical for all the studied samples. Analysis of the results of technological studies and electron microscopic study of enrichment products showed that the material composition of the studied samples has differences in the composition of iron-containing phases: in sample 1 they are represented by siderite and garnet, in sample 2 these minerals are completely absent, the main iron-containing phases are biotite and chlorite. During the flotation of sample 1, the yield of the dark-colored product is significantly reduced and amounts to 5.7% versus 18.5% for sample 2 and 13.46% for sample 3.

In the magnetic product of sample 1 (pegmatites), potassium feldspars (K-feldspars) are present both in free form and in intergrowths with plagioclase (Pl) with siderite (Cd) (Fig. 1a). The grain size of feldspars in the concentrate ranges from 50 to 150 (200)  $\mu m$ .

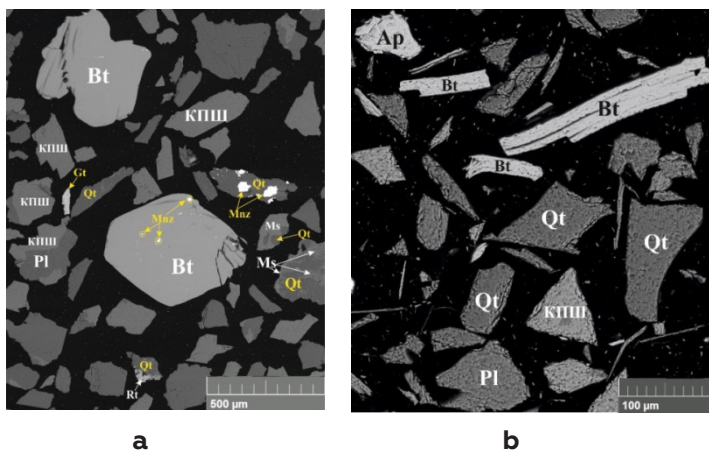


Figure 2 - Electronic photographs of sample enrichment products 2:  
 a) the magnetic fraction obtained during the repurification of the feldspar concentrate;  
 b) dark color flotation foam product



In addition to feldspars, the magnetic fraction of sample 2 (granites) contains quartz, plagioclase, and mica minerals. Feldspars are represented both as free particles and as intergrowths with plagioclase quartz. Micas are represented by two groups - muscovite-fengite and siderophyllite-Fe-biotite, the second group predominates. The particle size of free biotite particles reaches 500  $\mu\text{m}$ . Muscovite occurs intergrowths with quartz. The magnetic product of sample 2 contains accessory minerals, monazite (Mn) and zircon (Zr), which are intergrown with quartz and biotite (Bt) (Fig. 2a). The grain size of monazite, zircon does not exceed 10-15 microns, mainly the particle size is 3-5 microns.

The froth product of the dark-colored flotation contains feldspars and plagioclase.

The mica mineral component is represented mainly by biotite, the particle size varies from 50 to 150 microns. Of the accessory minerals, apatite (Ap) was found in the flotation tailings, and chlorite was observed singly (Fig. 2b). Thus, laboratory studies on three samples of feldspar raw materials from the Ural region showed that it is impossible to obtain conditioned concentrates using only one flotation method. Due to the mineralogical features of the studied samples, to remove iron from mica and feldspar concentrates, it is necessary to introduce magnetic separation operations. Significant Fe reduction may require regrinding the feldspar concentrate before magnetic separation, or introducing magnetic enrichment into the scheme before or after dark color flotation.

## Reference

- 1 Kurkov A.V., Egorov A.M., Pastukhova I.V. Creation of a complex of effective processes for obtaining feldspar concentrates // Mining Information and Analytical Bulletin, No. 5, 2003. - P. 147-150.
- 2 Reference book on enrichment of ores. In 3 volumes. Ch. ed. O.S. Bogdanov. T.2. «Main and auxiliary processes», part I «Main processes». M., «Nedra», 1974. 448 p.
- 3 Tokhtasiev V.S., Bezik A.V. Feldspar raw materials from the south of Russia - the most important segment of the domestic market for feldspar products // Exploration and protection of mineral resources. No. 10, 2009. - P. 37-41.
- 4 Gaied M.E., Gallala W. Beneficiation of feldspar ore for application in the ceramic industry: Influence of composition on the physical characteristics // Arabian Journal of Chemistry (2015) 8. - P. 186-190.
- 5 Heyes G. W., Allan G. C., Bruckard W. J., Sparrow G.J. Review of flotation of feldspar // Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012, 121 (2): P. 72-78, DOI:10.1179/1743285512Y.0000000004.
- 6 Ahmed M. M., Ibrahim G. A., Rizk A. M. E., Mahmoud N. A. Reduce the Iron Content in Egyptian Feldspar Ore of Wadi Zirib for Industrial Applications // International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing 2016, 5(2): P. 25-34. DOI: 10.5923/j.mining.20160502.01.
- 7 Komlev S. G. Influence of low concentrations of chlorides on the process of feldspar flotation // Izvestiya vuzov. Mining Journal, No. 8, 2015. - P.128-133.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЕВОШПАТОВОГО И СЛЮДЯНОГО КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

*Бурдакова Е.А.<sup>1,2</sup>, Брагин В.И.<sup>1,2</sup>, Усманова Н.Ф.<sup>2,1</sup>, Плотникова А.А.<sup>1</sup>*

*Бакшеева И.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79,  
660041, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>ИХХТ СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50 стр.24,  
660036, г.Красноярск, Россия

Полевошпатовое сырье является важнейшим источником оксидов щелочных металлов, глинозема и кремнезема. Порядка 90% полевых шпатов потребляют стекольное и керамическое производство: калиевые полевые шпаты используются в электрокерамической, электродной, абразивной и фарфоро-фаянсовой промышленности, для изготовления высоковольтного фарфора; натриевые – в изготовлении стекловидного фарфора и производства эмалей; смешанное сырье – для строительной керамики [1]. Применение полевых шпатов в керамической промышленности основано на их способности плавиться при сравнительно низких температурах с образованием стекловидной матрицы. В стекольной промышленности полевые шпаты используются для ввода в состав шихты оксида алюминия, присутствие которого улучшает химические и механические свойства стекла [2]. Пригодность сырья для той или иной сферы потребления определяется показателем, представляющим собой отношение массовой доли оксида калия к оксиду натрия, или калиевый модуль (Км). Исходя из этого, полевошпатовое сырье и концентраты из него принято классифицировать как высококалиевые (Км  $\geq 3$ ), калиевые (Км не менее 2), калий-натриевые (Км более 0,9), и натриевые (Км не нормируется).

В России лидерами по запасам полевошпатового сырья является Северо-Западный Федеральный округ (50,7%), Уральский регион (31,4%), Дальневосточный Федеральный округ (15,9%) [3]. Качественная характеристика уральского сырья часто в небогатом виде не удовлетворяет требованиям производств. Например, сырье не соответствует по механической и электрической прочности для выполнения изделий из тонкой керамики, или не отвечает свойствам белизны для производства бытового фарфора.

Основными вредными примесями в полевошпатовых концентратах являются кальцит, гидроокислы железа, биотит, пирит, турмалин, эгирин, нежелательным является присутствие

кварца, плагиоклаза, нефелина, серицита, каолинита. Практика показывает, что для обогащения полевошпатового сырья наиболее часто применяют флотацию и магнитную сепарацию для получения концентратов, соответствующих требованиям [4, 5, 6, 7].

В готовых полевошпатовых концентратах ГОСТом или ТУ, в зависимости от марки, регламентируется содержание окиси железа (не выше 0,2%), окиси алюминия (не менее 16%), кремнезема, массовая доля суммы окислов калия и натрия (не менее 11%), суммы окислов кальция и магния (не более 1%).

В лабораторных условиях проведены исследования трех проб различного вещественного состава Уральского региона. Проба 1 представлена преимущественно гранитными пегматитами; проба 2 – биотит-мусковитовыми гранитами; проба 3 – смешанное сырье. Целью проведения исследований являлась сравнительная оценка вещественного состава и технологических свойств исследуемых проб. В ходе экспериментов установлены минеральный, химический состав исходных проб руды, исследована кинетика измельчения материала проб, проведены флотационные тесты и тесты по магнитной сепарации концентратов флотации.

Определение кинетики измельчения и последующих флотационных исследований проводилось на навесках массой 1 кг. Флотацию выполняли на лабораторных механических флотомашинах «с объемом камеры 2 л, 0,75 л, 0,5 л, 0,25 л, 0,15 л в зависимости от операции. Содержание твердого в камере составляло ~ 30 %. Реагенты подавали в виде растворов концентрацией: 5 % для соды; 4% раствор таллата натрия; раствор жидкого стекла и реагента «Флон-1» – 1%; серная кислота – 5% раствор, дизельное топливо – в капельном виде, плавиковая кислота – концентрированный раствор.

Флотацию осуществляли в открытом цикле по схеме прямой селективной флотации на крупности в питании операции 45% класса минус 0,074 мм, с предварительным

обесшламливанием по классу -0,044 мм. В первом цикле флотации осуществлялось выделение темноцветных минералов, во втором – флотация слюдяных минералов из хвостов предшествующего цикла, далее получали полевошпатовый концентрат из хвостов слюдяной флотации. Магнитную сепарацию на высокоградиентном сепараторе осуществляли в одну операцию с целью перестройки полевошпатового концентрата и снижения в нем массовой доли окислов железа.

Как от исходного материала, так и от продуктов обогащения были отобраны пробы для определения химического состава, а также для выполнения полуколичественного рентгенофазового анализа (РФА). В продуктах обогащения контролировали основные ценные компоненты ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ) и вредные примеси ( $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ). Помимо этого концентраты флотации изучали методами электронной микроскопии.

По данным химических анализов установлено следующее:

- проба 1 содержит, %:  $Al_2O_3$  - 14,18,  $Fe_2O_3$  - 1,33,  $Na_2O$  - 3,76,  $K_2O$  - 4,45,  $SiO_2$  - 72,25,  $CaO$  - 0,59,  $MgO$  - 0,08;
- проба 2 характеризуется следующим содержанием определяемых компонентов, %:  $Al_2O_3$  - 14,37,  $Fe_2O_3$  - 1,77,  $Na_2O$  - 3,61,  $K_2O$  - 4,62,  $SiO_2$  - 71,78,  $CaO$  - 0,85,  $MgO$  - 0,14;
- в пробе 3 массовая доля компонентов составляет, %:  $Al_2O_3$  - 14,56,  $Fe_2O_3$  - 1,59,  $Na_2O$  - 4,11,  $K_2O$  - 4,23,  $SiO_2$  - 72,71,  $CaO$  - 0,73,  $MgO$  - 0,11.

Исходя из величины калиевого модуля, все три объекта исследования можно отнести к калиево-натриевому типу полевошпатовых руд. Пробы характеризуются повышенным содержанием оксидов железа, что может повлиять на получение высококачественных концентратов. Основными минералами исследуемых проб являются кварц, полевые шпаты, представленные калиевыми полевыми шпатами и кислыми плагиоклазами – альбитом и олигоклазом, и слюды, которые представлены двумя группами – мусковита-фенгита и сидерофиллита-Fe-биотита. Минеральный состав всех трех проб схож, но проба 3 характеризуется несколько повышенным содержанием полевых шпатов (альбита) и пониженным – слюд. Пробы 1 и 2 по минеральному составу, практически идентичны.

Распределение элементов по классам крупности однородное, за исключением распределения железа и магния. Эти элементы

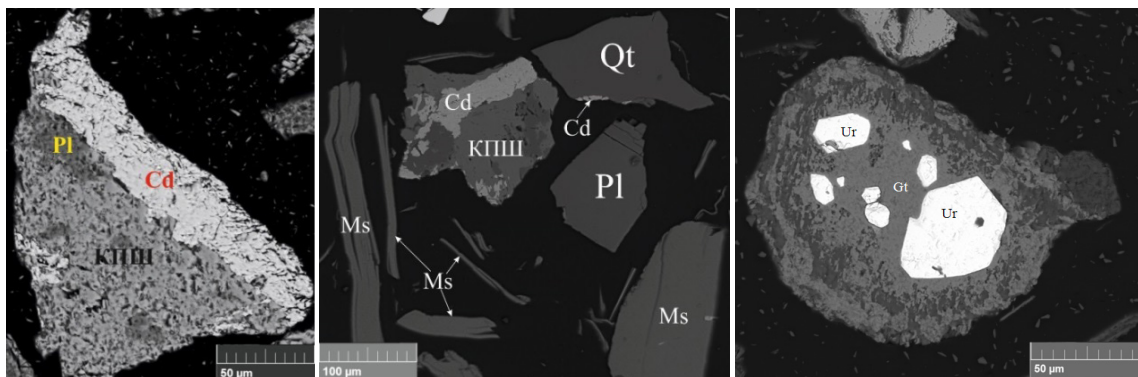
связаны в составе минеральных фаз, предположительно биотите и сидерите, способных концентрироваться в классах крупностью 0,2-0,3 мм и шламе -0,044 мм. Переход в шламовую фракцию более выражен для полевых шпатов и слюд (щелочи, оксид кальция, глинозем), в меньшей степени для кварца. Из трех проб, проба пегматитов более склонна к шламообразованию.

Процесс флотации полевошпатового сырья вели до истощения пены, существенных различий в продолжительности флотации по операциям между исследуемыми пробами отмечено не было. Экспериментальным образом установлен расход соды в темноцветной флотации – 250 г/т, достаточный для создания  $pH=8-8.5$ . Расход дизельного топлива составил ~ 40 г/т. Расход серной кислоты в операции слюдяной флотации составил 1250 г/т. Расход плавиковой кислоты в операции полевошпатовой флотации ~ 1000 г/т.

Предварительное обесшламливание пробы 1 «в голове» технологической схемы позволяет перевести в шламы (в крупности минус 0,041 мм) более чем 43% оксидов железа, одновременно с этим, в шламы переходит значительная часть полезных компонентов – до 30 %  $Na_2O$ , до 31,5%  $K_2O$ , порядка 31,54%  $Al_2O_3$ . Однако для данной пробы дешламация наиболее эффективна: при одинаковых потерях  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ , из материалов пробы 2 и 3 в шламы переходит только 26,15% и 29,6%  $Fe_2O_3$  соответственно.

Удаление темноцветных минералов флотацией позволяет перевести в пенный продукт значительную часть оксидов железа: из пробы 1 до 28,09 % при выходе пенного продукта 5,69%; из пробы 2 – до 45,59 % в продукт с выходом 18,5 %; из пробы 3 – до 52,4 % в пенный продукт при выходе его 13,46%. Наибольшее извлечение  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$  в концентрат полевошпатовой флотации достигнуто для пробы 1 – 42,16%, 46,9 и 41% соответственно.

При переработке полевошпатового сырья представляет интерес дополнительное получение концентрата слюды (мусковита). Мусковит находит применение в промышленности, исходя из высоких тепло- и электроизоляционных свойств, а также ценится за весьма совершенную спайность и прозрачность. Мелкогабаритную слюду обогащают методом флотации, поэтому целесообразным представляется ориентироваться на требования, предъявляемые к молотому типу слюды. Так, например, продукт будет соответствовать марке СМЭ-315 при содержании, %:  $SiO_2$  – (44÷50),  $Al_2O_3$  – (32÷40),  $Fe_2O_3$  ≤ 5%,  $MgO$  ≤ 2,  $K_2O$  ≥ 8, отдельные требования



а

б

в

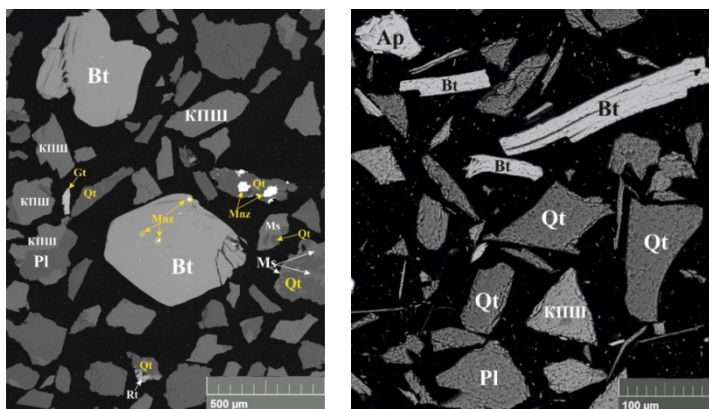
Рисунок 1 – Электронные фотографии продуктов обогащения пробы 1:  
 а) магнитная фракция, полученной при перемалывании полевошпатового концентрата;  
 б, в) пенный продукт темной флотации

предъявляются к содержанию  $P_2O_5$  (до 0,1%),  $SO_3$  (также до 0,1%), доли влаги в концентрате и крупности. Проведенные флотационные тесты не обеспечили ожидаемых результатов: выход слюдяного концентрата для всех испытанных проб был незначительным, выше рассмотренным требованиям ни один из концентратов слюды не соответствует.

В результате исследований магнитным методом обогащения было определено, что выход магнитной фракции при сепарации полевошпатового концентрата варьирует в пределах от 2 до 12,7% в зависимости от пробы. Применительно к пробам 1 (пегматиты) и 3 (смешанное сырье) установлено, что магнитная сепарация не позволяет существенно снизить содержание  $Fe_2O_3$  в немагнитном продукте: по сравнению с исходным содержанием в полевошпатовом концентрате 0,4% (проба 1) массовая доля окислов железа снизилась до 0,39%; во втором случае – с 0,34 до 0,29% (проба 3).

На пробе 2 (граниты) достигнуто существенное снижение оксидов железа в полевошпатовом концентрате после магнитной сепарации, однако тоже повышено относительно требований к готовым концентратам (с 1,17 до 0,25% при норме 0,2% по  $Fe_2O_3$ ).

Слюдяные концентраты, полученные из пробы пегматита, существенно беднее оксидами железа, чем полученные из смешанной пробы и пробы гранитов (1,37 % против 4,08% и 8,06% соответственно). Промпродукты слюдяного цикла пегматита также обеднены железом. Это также связано с особенностями минеральных форм железа в пегматите: раскрытые сидерит и гранат легко извлекаются в темной флотации. В то же время, в смешанной пробе и пробе гранитов, биотит и хлорит частично проходят в слюдяной цикл и обогащают железом его промпродукты и слюдяной концентрат.



а

б

Рисунок 2 – Электронные фотографии продуктов обогащения пробы 2:  
 а) магнитная фракция, полученной при перемалывании полевошпатового концентрата;  
 б) пенный продукт темной флотации

Минеральный состав полевошпатовых концентратов представлен непосредственно полевым шпатом, плагиоклазом, кварцем и сростками их между собой (редко - с альбитом в пробе гранитов), что характерно для всех исследуемых проб.

Анализ результатов технологических исследований и электронно микроскопическое изучение продуктов обогащения показали, что вещественный состав изученных проб имеет отличия в составе железосодержащих фаз: в пробе 1 они представлены сидеритом и гранатом, в пробе 2 эти минералы полностью отсутствуют, основные железосодержащие фазы – биотит и хлорит. При флотации пробы 1 выход темноцветного продукта существенно снижен и составляет 5,7% против 18,5 % для пробы 2 и 13,46 % для пробы 3.

В магнитном продукте пробы 1 (пигменты) калиевые полевые шпаты (КПШ) представлены как в свободном виде, так и в сростках с плагиоклазом (Pl) с сидеритом (Cd) (рис. 1а). Крупность зерен полевых шпатов в концентрате колеблется от 50 до 150 (200) мкм.

В состав пенного продукта темноцветной флотации помимо сростков сидерита с калиевым полевым шпатом и кварцем (Qt), входят мусковит (Ms), гранат (Grt), плагиоклаз (Pl), кварц (Qt) (рис.1 б). Единично в продукте темноцветной флотации обнаружены ураниниты (Ur), крупность зерен которых достигает 40-60 мкм (рис.1 в).

В магнитной фракции пробы 2 (граниты) наряду с полевыми шпатами присутствуют кварц, плагиоклаз, минералы слюды. Полевые шпаты представлены как свободными частицами, так и в сростках с кварцем

плагиоклазом. Слюды представлены двумя группами – мусковита-фенгита и сидерофиллита-Fe-биотита, преобладает, в основном, вторая группа. Крупность свободных частиц биотита достигает 500 мкм. Мусковит встречается в сростках с кварцем. В магнитном продукте пробы 2 отмечается наличие акцессорных минералов – монацита (Mn), циркона (Zr), которые находятся в сростках с кварцем, биотитом (Bt) (рис. 2 а). Крупность зерен монацита, циркона не превышает 10-15 мкм, в основном размер частиц 3-5 мкм.

В пенном продукте темноцветной флотации присутствуют полевые шпаты, плагиоклаз. Слюдяная минеральная составляющая представлена, в основном, биотитом, крупность частиц варьируется от 50 до 150 мкм. Из акцессорных минералов в хвостах флотации обнаружен апатит (Ap), единично отмечается хлорит (рис. 2б).

Таким образом, лабораторные исследования на трех пробах полевошпатового сырья Уральского региона показали, что получение кондиционных концентратов невозможно только одним флотационным методом. В силу минералогических особенностей изученных проб, для удаления железа из слюдяного и полевошпатового концентратов, необходимо введение операций магнитной сепарации. Существенное снижение содержания Fe, возможно, потребует доизмельчения полевошпатового концентрата перед магнитной сепарацией, либо введения магнитного обогащения в схему до или после темноцветной флотации.

Работа выполнена в рамках проекта № 0287-2021-0014.

### Список использованных источников

- 1 Kurkov A.V., Egorov A.M., Pastukhova I.V. Creation of a complex of effective processes for obtaining feldspar concentrates // Mining Information and Analytical Bulletin, No. 5, 2003. - P. 147-150.
- 2 Reference book on enrichment of ores. In 3 volumes. Ch. ed. O.S. Bogdanov. T.2. «Main and auxiliary processes», part I «Main processes». М., «Nedra», 1974.448 p.
- 3 Tokhtasiev V.S., Bezik A.V. Feldspar raw materials from the south of Russia - the most important segment of the domestic market for feldspar products // Exploration and protection of mineral resources. No. 10, 2009. - P. 37-41.
- 4 Gaied M.E., Gallala W. Beneficiation of feldspar ore for application in the ceramic industry: Influence of composition on the physical characteristics // Arabian Journal of Chemistry (2015) 8. – P. 186–190.
- 5 Heyes G. W., Allan G. C., Bruckard W. J., Sparrow G.J. Review of flotation of feldspar // Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012, 121 (2): P. 72-78, DOI:10.1179/1743285512Y.0000000004.
- 6 Ahmed M. M., Ibrahim G. A., Rizk A. M. E., Mahmoud N. A. Reduce the Iron Content in Egyptian Feldspar Ore of Wadi Zirib for Industrial Applications // International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing 2016, 5(2): P. 25-34.DOI: 10.5923/j.mining.20160502.01.
- 7 Komlev S. G. Influence of low concentrations of chlorides on the process of feldspar flotation // Izvestiya vuzov. Mining Journal, No. 8, 2015. - P.128-133.

# DEVELOPMENT OF NEW FLOTOREAGENTS BASED ON DIALKYLDITHIOPHOSPHATES

*Kizyaev D.A.<sup>1</sup>, Prokopyev I.V.<sup>2</sup>, Naftal M.N.<sup>1</sup>, Fedotova Ya.Yu.<sup>1</sup>, Bragin V.I.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> JSC "NPP Kvalitet", Lyubertsy, Russia

<sup>2</sup> FSAEI HE "North-Eastern Federal University", Yakutsk, Russia

<sup>3</sup> FSAEI HE "Siberian Federal University", Krasnoyarsk, Russia

Potassium butyl xanthate is the main collecting agent at most gold recovery plants in Russia, which does not provide maximum efficiency in the flotation of gold-bearing sulfides in all cases. Therefore, in order to intensify the process and improve the technological parameters of the flotation ores' concentration in practice, the synergistic effect from the use of a combination of a weak and strong collector of the same class including xanthates with dithiophosphates is widely applied. It should be noted that most mining enterprises use foreign-made dialkyl dithiophosphate class reagents. Taking into account sanctions restrictions on the purchase and supply of imported flotation reagents, the research of new flotation reagents' development based on dialkyl dithiophosphates seems to be relevant.

The studied reagent was synthesized on the basis of dialkyldithiophosphates with the addition of ethoxylated compounds.

Some relevant studies of new reagent-collector' effectiveness were carried out in

laboratory conditions on the current pulps of the operating concentrator processing one of the gold deposits of the Central Kolyma gold ore region. The studied ore is represented by gold-quartz low-sulfide type: breccias with siltstone fragments cemented by sericite-ankerite-quartz-albite aggregate. The amount of sulfides in ores does not exceed 1%. The main gold-bearing sulfides are pyrite and arsenopyrite in the form of disseminations and intergrowths of grains in host rocks, quartz-carbonate cement, and vein quartz. The average gold grade in the ore is 3 g/t, most of the precious metal is represented by native gold of microscopic dimensions (peak fineness 0.075 mm).

Accumulative samples were taken from the main flotation feed (hydrocyclone discharge) for flotation experiments. Flotation was carried out according to a test one-stage scheme of an operating enterprise on a Denver D-12 laboratory flotation machine with a chamber volume of 2 liters. Reagent mode: copper sulfate - 45 g/t, starch - 250 g/t, potassium

**Table 1 – Flotation experiments' results**

Share of new reagent, %	Product	Yield, %	Content		Recovery, %		E=ε-γ, %	
			Au, г/т	Corg, %	Au	Corg	Au	Corg
0	Froth	2,66	13,69	0,83	66,64	3,55		
	Flotation tail	97,34	0,19	0,61	33,36	96,45	63,98	0,89
	Feedstock	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
10	Froth	3,15	12,80	0,68	73,69	3,46		
	Flotation tail	96,85	0,15	0,62	26,31	96,54	70,54	0,31
	Feedstock	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
20	Froth	2,98	15,23	0,80	82,89	3,84		
	Flotation tail	97,02	0,10	0,61	17,11	96,16	79,92	0,87
	Feedstock	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
30	Froth	2,96	12,90	0,71	69,87	3,39		
	Flotation tail	97,04	0,17	0,62	30,13	96,61	66,91	0,43
	Feedstock	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		

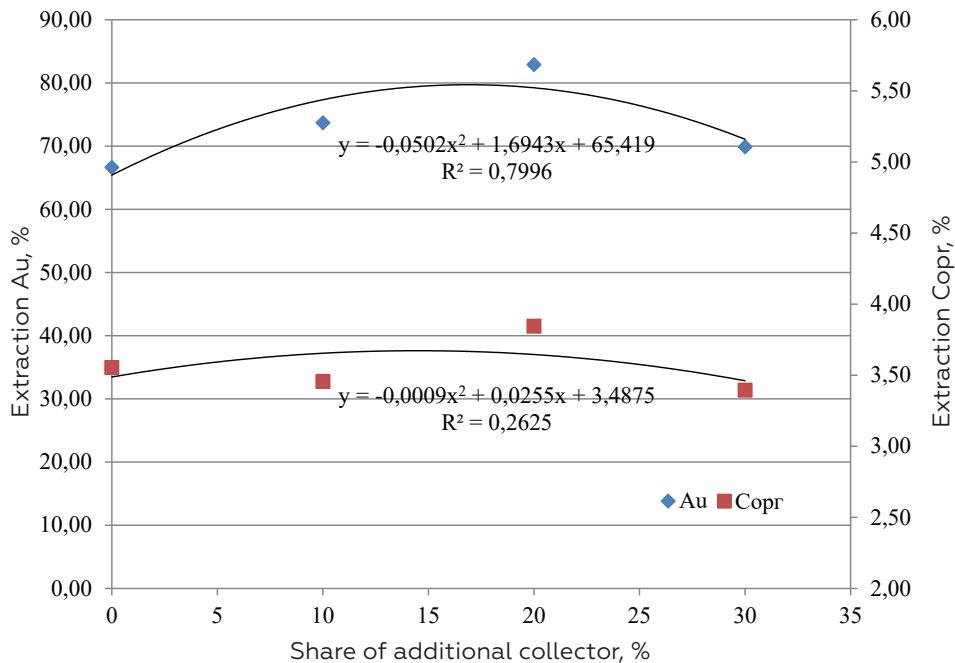


Figure 1 - Dependences of new reagent proportion recovery

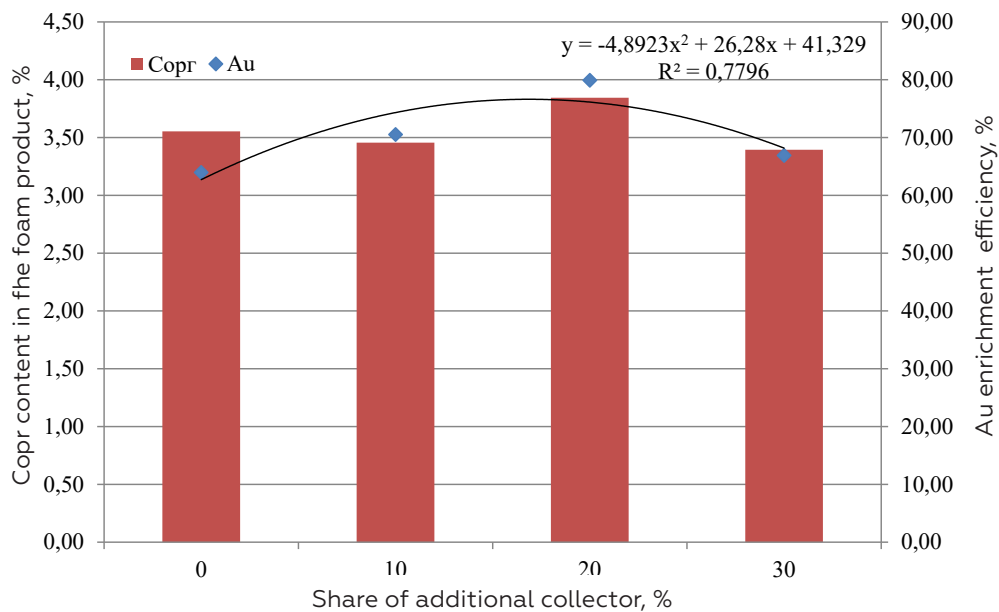


Figure 2 - Dependence of the gold enrichment efficiency criterion on the proportion of the new reagent

butyl xanthate - 250 g/t, MIBC - 60 g/t. The duration of foam removal was 12 minutes.

The investigated reagent was used in the process of flotation enrichment as an additional reagent-collector to the main collector - butyl potassium xanthate, while the total consumption of collectors was taken as the base consumption of butyl xanthate: 250 g/t. The following proportions of the new reagent were studied: 10, 20 and 30% of the total consumption. The flotation experiments' results are presented in table 1 and figures 1, 2.

The results show that new reagent usage as an additional collector to the main one, potassium butyl xanthate, provides a stable increase in gold recovery into concentrate: the increase in the proportion of the studied reagent from 0 to 30% leads to the increase in recovery from 66.64 to 69.87%, and enrichment efficiency criterion from 63.98 to 66.91%. The yield of froth and the recovery of organic carbon into the concentrate practically do not change and comprise 2.9% and 3.56%, respectively.

The maximum values of recovery and efficiency criterion of gold enrichment were obtained with a share of the studied reagent of 20% and amounted to 82.89 and 79.92%, respectively, which is 16.25% and 15.94% more than in the base experiment. The increase in the quality of the concentrate from 13.69 to 15.23 g/t is observed with a given proportion of the new reagent.

The obtained results of flotation experiments on current pulps of an operating enterprise indicate the effectiveness of a new reagent synthesized on the basis of dialkyldithiophosphates with a mixture of various ethoxylated compounds in gold flotation from low-sulfide gold-quartz ores. Further increase in the effectiveness of the proposed reagent is possible by selecting the optimal proportion of added ethoxylated compounds.



# РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ

*Кизяев Д.А.<sup>1</sup>, Прокопьев И.В.<sup>2</sup>, Нафталъ М.Н.<sup>1</sup>, Федотова Я.Ю.<sup>1</sup>, Брагин В.И.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ООО «НПП Квалитет», г. Люберцы, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет», г. Якутск, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский Федеральный Университет», г. Красноярск, Россия

Основным реагентом-собирателем на большинстве золотоизвлекательных фабриках России является бутиловый ксантогенат калия, который не во всех случаях обеспечивает максимальную эффективность при флотации золотосодержащих сульфидов. Поэтому с целью интенсификации процесса и улучшения технологических показателей флотационного обогащения руд, на практике, широко используется синергетический эффект от применения сочетания слабого и сильного собирателя одного и того же класса, в том числе ксантогенатов с дитиофосфатами. Большинство горнодобывающих предприятий используют реагенты класса диалкилдитиофосфатов зарубежного производства. С учетом санкционных ограниче-

ний на приобретение и поставку импортных флотационных реагентов, исследования по разработке новых флотационных реагентов на основе диалкилдитиофосфатов являются актуальными.

Исследуемый реагент синтезирован на основе диалкилдитиофосфатов с добавлением оксиэтилированных соединений.

Исследования по изучению эффективности нового реагента-собиателя проводились в лабораторных условиях на текущих пульпах действующей обогатительной фабрики, перерабатывающей одну из золоторудных месторождений Центрально-Колымского золоторудного района. Исследуемая руда представлена золотокварцевым малосульфидным типом: брекчиями с обломка-

**Таблица 1 – Результаты флотационных опытов**

Доля нового реагента, %	Продукт	Выход, %	Содержание		Извлечение, %		E=ε-γ, %	
			Au, г/т	Сорг., %	Au	Сорг.	Au	Сорг.
0	Пенный продукт	2,66	13,69	0,83	66,64	3,55		
	Камерный продукт	97,34	0,19	0,61	33,36	96,45	63,98	0,89
	Исходное питание	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
10	Пенный продукт	3,15	12,80	0,68	73,69	3,46		
	Камерный продукт	96,85	0,15	0,62	26,31	96,54	70,54	0,31
	Исходное питание	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
20	Пенный продукт	2,98	15,23	0,80	82,89	3,84		
	Камерный продукт	97,02	0,10	0,61	17,11	96,16	79,92	0,87
	Исходное питание	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		
30	Пенный продукт	2,96	12,90	0,71	69,87	3,39		
	Камерный продукт	97,04	0,17	0,62	30,13	96,61	66,91	0,43
	Исходное питание	100,00	0,55	0,62	100,00	100,00		

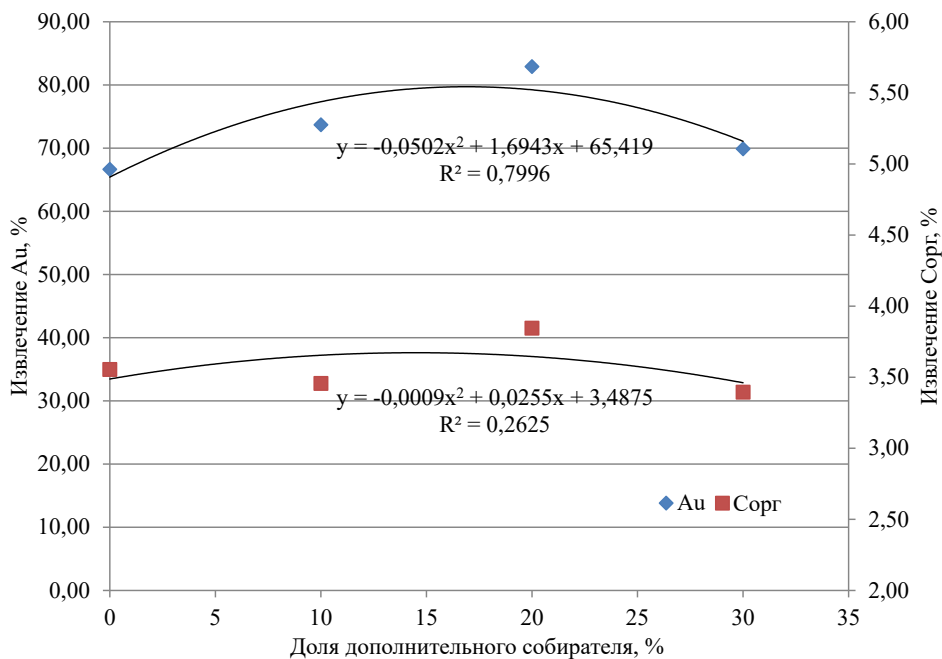


Рисунок 1 – Зависимости извлечения от доли нового реагента

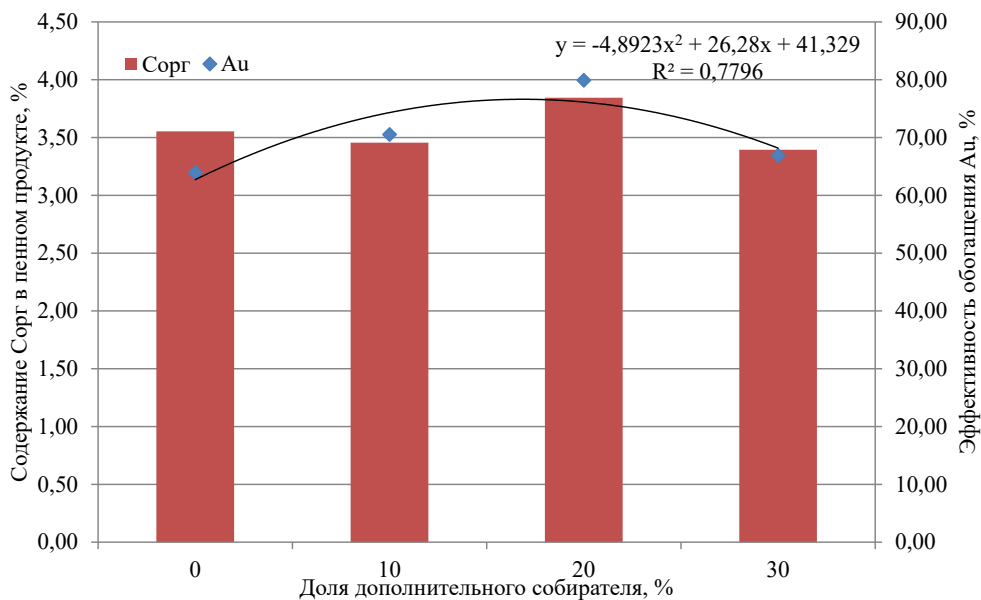


Рисунок 2 – Зависимость критерия эффективности обогащения золота от доли нового реагента

ми алевролитов, сцементированными серицит-анкерит-кварц-альбитовым агрегатом. Количество сульфидов в рудах не превышает 1 %. Основными золотоносными сульфидами являются пирит и арсенопирит в виде вкрапленностей и сростаний зерен во вмещающих породах, кварц-карбонатном цементе и в жильном кварце. Среднее содержание золота в руде составляет 3 г/т, большая часть благородного металла представлена самородным золотом микроскопической размерности (пик крупности 0,075 мм).

Для флотационных опытов отбирались накопительные пробы из питания основной флотации (слив гидроциклонов). Флотация проводилась по тестовой одностадийной схеме действующего предприятия на лабораторной флотационной машине Denver D-12 с объемом камеры 2 л. Реагентный режим: медный купорос – 45 г/т, крахмал – 250 г/т, бутиловый ксантогенат калия – 250 г/т, MIBC – 60 г/т. Продолжительность съема пены составила 12 минут.

Исследуемый реагент в процессе флотационного обогащения применяли в качестве дополнительного реагента-собирателя к основному собирателю – бутиловому ксантогенату калия, при этом за суммарный расход коллекторов принят базовый расход БКК: 250 г/т. Изучались следующие доли нового реагента: 10, 20 и 30 % от суммарного расхода. Результаты флотационных опытов представлены в таблице 1 и на рисунках 1, 2.

Как видно из результатов, применение нового реагента в качестве дополнительного собирателя к основному – бутиловому ксан-

тогенату калия обеспечивает стабильный прирост извлечения золота в концентрат: увеличение доли исследуемого реагента с 0 до 30 % приводит к повышению извлечения с 66,64 до 69,87 %, а критерий эффективности обогащения с 63,98 до 66,91 %. Выход пенного продукта и извлечение органического углерода в концентрат практически не изменяются и, в среднем, составляют 2,9 % и 3,56 % соответственно.

Максимальные значения извлечения и критерия эффективности обогащения золота получены при доле исследуемого реагента 20 % и составляют 82,89 и 79,92 % соответственно, что на 16,25 % и 15,94 % больше, чем при базовом опыте. При данной доле нового реагента наблюдается повышение качества концентрата с 13,69 до 15,23 г/т.

Полученные результаты флотационных опытов на текущих пульпах действующего предприятия свидетельствуют об эффективности нового реагента, синтезированного на основе диалкилдитиофосфатов со смесью различных оксиэтилированных соединений, при флотации золота из малосульфидных золотокварцевых руд. Дальнейшее повышение эффективности предлагаемого реагента возможно за счет подбора оптимальной доли добавляемых оксиэтилированных соединений.

# TREATMENT OF COPPER-NICKEL BULK CONCENTRATE PRIOR TO SELECTIVE SEPARATION

*Lesnikova L.S., Datsiev M.S., Chikildin D.E., Likhachyova T.A.*  
PJSC "MMS "NORILSK NICKEL", Polar Division, Norilsk, Russia

Talnakh Concentrator processes the blend of high-grade and cupriferous ores of Talnakhs-koye and Oktyabrskoye deposits preliminary separating gangue and producing bulk copper-nickel sulphide concentrate. Bulk concentrate undergoes staged separation: selective separation circuit produces high Cu product to obtain Cu concentrate as well as tailings to be further processed into nickel-pyrrhotite concentrate and low-nickel pyrrhotite product, which is dumped after the additional beneficiation circuit.

Preparation of copper-nickel bulk concentrate for selective separation is crucial in terms of qualitative and quantitative parameters of the final products (the concentrates). To ensure the effective separation of copper and nickel minerals it is necessary to remove the collector from the particle surface by means of either energy-intensive "steaming" process or significant consumptions of expensive stripping agents, depressants, etc. Therefore, it is urgent to develop new, less costly treatment for copper-nickel concentrate.

Currently bulk copper-nickel concentrate is treated with sodium sulphide followed by sorption of stripped butyl xanthate collector from the liquid phase with activated carbon. High consumption of sodium sulphide and activated carbon makes this method rather expensive. With the Concentrator annual throughput over 10 Mt, delivery of required amount of mentioned consumables becomes a logistic challenge.

The research by the Laboratory of Production Engineering Support Center showed that sulphuric acid treatment of copper-nickel concentrate is effective and promotes destruction of the xanthate layer on the mineral surface. Moreover, downstream consumption of the activated carbon is significantly reduced. Additionally, it is possible to add sodium bisulfite modifier to enhance depression of nickel and iron minerals during the second stage of selective separation.

The proposed reagent scheme was tested at the Concentrator's mini pilot plant. In-house sulphuric acid generated during metallurgical off-gas treatment at the Polar Division of Norilsk Nickel was utilized for the pilot tests. Pilot tests showed effective separation of bulk concentrate after replacement of sodium sulphide with sulfuric acid in stripping process with a slightly higher selectivity index in a copper circuit (170,8% avg.) compared to basic value (163,13%).

Currently, full-scale test are being scheduled at Talnakh Concentrator with the arrangements are being made to ensure safety during works with acidic substance.

# ПОДГОТОВКА КОЛЛЕКТИВНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ПЕРЕД ЦИКЛОМ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

*Лесникова Л.С., Дацнев М.С., Чикильдин Д.Е., Лихачева Т.А.*

ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Талнахская обогатительная фабрика (ТОФ) перерабатывает шихту богатых и медистых руд Талнахского и Октябрьского месторождений по технологии с предварительным отделением пустой породы и получением коллективного сульфидного концентрата (медно-никелевого). Коллективный концентрат подвергается многоступенчатому разделению: в цикле селективного разделения получают обогащенный медью продукт из которого получают медный концентрат, из хвостов цикла селективного разделения получают никель-пирротиновый концентрат и малоникелистый пирротиновый продукт, который после цикла дообогащения направляется в отвал.

Подготовка коллективного медно-никелевого концентрата к его дальнейшему селективному разделению является одним из важных факторов, влияющим на качественно-количественные характеристики готовой продукции (концентратов). Для эффективного разделения медных и никелевых минералов необходимо обеспечить удаление собирателя с поверхности частиц, что предполагает применение либо энергоемкой операции «пропарки», либо больших расходов дорогостоящих десорбентов, депрессоров и т.д. В связи с этим, задача по разработке новых, менее затратных режимов обработки медно-никелевого концентрата очень актуальна.

На ТОФ перед разделением коллективный медно-никелевый концентрат обрабатывается сернистым натрием с последующей сорбцией десорбированного собирателя (бутилового ксантогената) из жидкой фазы активированным углем. Применяемый способ является дорогостоящим, так как требует высоких расходов сульфида натрия и активированного угля. С учетом годовой переработки ТОФ, превышающей 10 млн. тонн в год, обеспечение доставки необходимого количества указанных материалов вызывает значительные логистические нагрузки.

В ходе поисковых исследований, проведенных специалистами лаборатории Центра инженерного сопровождения производства, установлено, что обработка коллективного медно-никелевого концентрата серной кислотой эффективна и позволяет разрушить ксантогенатный слой на поверхности минералов. При этом значительно снижается расход активированного угля в последующей операции. Дополнительно, для усиления депрессии минералов никеля и железа в цикле селективного разделения на второй стадии разделения возможно добавление реагента-модификатора бисульфита натрия (БСФ).

С целью подтверждения эффективности разработанного реагентного режима были проведены полупромышленные испытания (ППИ) на пилотной мини-установке ТОФ. При проведении ППИ использовалась кислота собственного производства Заполярного филиала ПАО ГМК «Норильский никель», получаемая в процессе утилизации отходящих газов металлургического производства. Результаты ППИ подтверждено, что при замене в операции десорбции сульфида натрия на серную кислоту разделение коллективного концентрата осуществляется успешно: индекс селективности в цикле получения медного концентрата составил в среднем 170,8% что несколько выше уровня базового значения (163,13 %).

В настоящее время на ТОФ планируется проведение промышленных испытаний, проводится комплекс подготовительных работ, направленных на обеспечение безопасности в условиях применения едкого вещества.

# A STUDY OF SURFACE CHANGES ON A SERIES OF SULFIDE MINERALS USING FLOW POTENTIAL MEASUREMENT TECHNIQUE

*Likhatski M.N., Karacharov A.A., Mikhlin Yu.L.*

ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Sulfides are a series of industrially important minerals with strong environmental influence, and are, at least hypothetically, at the origin of Earth's life. Mineral's surface is a stage upon which leaching, oxidation at industrial treatment, and weathering processes in natural conditions take place. A key factor influencing the reactivity of mineral surface is the surface charge density which controls surface zeta-potential. The zeta-potential value, in turn, is determined by the nature, charge and surface concentration of functional groups such as oxidized sulfur species etc. The goal of this contribution is to reveal some regularities relating the surface zeta-potential of minerals to surface chemical composition, first of all, to metal and S speciation within surface layers, and, to understand a role of zeta-potential in activation of sphalerite with copper sulfate.

Sample of grinded mineral (galena, pyrrhotite or sphalerite) of -0,075 +0,04 mm size class without any treatment or after conditioning in reagent solutions were transferred into the cylindrical cell of electrokinetic analyzer Surpass 3 (AntonPaar, Austria). Zeta-potential measurements were performed in 0.01 M KCl solution. pH values in range of 10.5 – 3.0 were adjusted using portions of 0.05 M HCl and NaOH solutions. A mineral plate with sizes of 20x30x2 mm was fixed in the clamping cell. Stock solution was purged with Ar gas. Zeta-potential of thin suspended particles was measured by PALS technique using the Nanosizer ZS spectrometer (Malvern, UK).

Zeta-potential values in a wide pH range are strongly changed with pH varying, and depend upon particle size. Zeta-potential vs pH dependence for pyrrhotite plate ( $pH_{iso}$  3.7) is different from one collected from the supernatant layer after -0.075 +0.04 mm size fraction in 0.01 M KCl solution ( $pH_{iso}$  6.8) which typical for iron (III) oxyhydroxides, and strongly corroborates with Fe(III)-O species revealed by XPS technique.

Differences in curve slopes of ZP vs pH dependences is attributable to complicated interplay between the metal ion leaching from mineral surface layers, (poly)sulfide protonation, cation sorption processes. For instance, in case of sphalerite activation with  $Cu^{2+}$ -ions or with CuS nanoparticles in wide range of pH, negative ZP values are acquired. This fact can be related with discernible sulphur or (poly)sulfide excess within strongly non-stoichiometric copper sulfide.

In acid and neutral media, zeta-potential of bulk pyrrhotite and sphalerite is mostly dominated by iron hydrolysis products and sulfur-bearing species protonation, correspondingly, on galena and pyrrhotite powders – by polysulfide sulphur species within metal-depleted layers. In base media, ZP values is controlled by some metal (oxy)hydroxide species. The activation of sphalerite with copper species ( $CuSO_4$  aqueous solution or CuS hydrosol) is based on some specific interactions rather than electrostatic interaction.

# ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА РЯДЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИАЛА ПРОТЕКАНИЯ

*Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л.*

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

Сульфидные минералы помимо огромного промышленного значения, оказывают заметное влияние на окружающую среду и представляются гипотетическими субстратами для возникновения жизни на Земле. Поверхность и тонкие поверхностные слои сульфидных минералов представляют собой сцену, на которой разыгрываются акты процессов выщелачивания, окисления, флотации при промышленной переработке и выветривания в хвостохранилищах. Важнейшим фактором, влияющим на реакционную способность поверхности сульфидов, служит плотность поверхностного заряда, которую характеризует дзета-потенциал. Величина дзета-потенциала, в свою очередь, определяется природой, зарядом и поверхностной концентрацией функциональных групп, в первую очередь различных окисленных форм серы. Целью настоящей работы было выявить некоторые закономерности, связывающие дзета-потенциал ряда сульфидов (пирротина, галенита и сфалерита) с химическим состоянием атомов металла и серы в приповерхностном слое, а также понять роль дзета-потенциала в процессах активации сфалерита  $\text{CuSO}_4$ .

Навеску порошка минерала класса крупности  $-0,075 +0,04$  мм без обработки, либо после обработки реагентами, перенесли в держатель цилиндрической ячейки электрокинетического анализатора SurPass3 (AntonPaar, Австрия). Образец в форме пластинки размерами около  $20 \times 30 \times 2$  мм фиксировали в зажимной ячейке. Измерения ДП в среде  $0,01$  М КС выполняли, изменяя рН путем кислотно-основного титрования с помощью  $0,05$ М растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  от  $10,5$  до  $3,0$ . Через раствор электролита пропускали газообразный  $\text{Ar}$ , если не указано иное. Измерения ДП тонких частиц осветленного слоя минеральных суспензий выполнены методом PALS на спектрометре NanosizerZS (Malvern, Великобритания).

Значения ДП во всем изученном диапазоне рН сильно изменяется при различных видах обработки поверхности, и зависит от крупности частиц материала. Вид кривой ДП(рН) для поверхности пластины пирротина ( $\text{pH}_{\text{изо}} 3,7$ ) отличается от таковой для частиц, отобранных из слоя осветленной жидкости после отстаивания фракции  $-0,075 +0,04$  мм в  $0,01$ М растворе  $\text{KCl}$  ( $\text{pH}_{\text{изо}} 6,8$ ), типичной для поверхности оксигидроксидов железа(III), и в части присутствия форм  $\text{Fe(III)-O}$ , коррелирует с данными РФЭС.

Различия в наклонах кривых в кислой среде даже для исходных минералов можно отнести на счет сложной конкуренции процессов выщелачивания катионов металла из приповерхностного слоя минералов, протонирования (поли)сульфидной серы, сорбции положительно заряженных форм на поверхность. Так, в случае активации сфалерита ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , либо частицами  $\text{CuS}$  наблюдается отрицательный ДП в широком диапазоне рН, что может быть связано с заметным избытком сульфидной и/или полисульфидной серы сильно нестехиометричного  $\text{CuS}$ .

В кислой и нейтральной среде доминирующий вклад в дзета-потенциалы поверхностей компактного пирротина и сфалерита вносят, соответственно, продукты гидролиза железа и цинка, и протонирование серосодержащих групп; на порошках галенита и пирротина – полисульфидная сера металл-дефицитных слоев. В щелочной среде значения дзета-потенциала определяются присутствием (окси)гидроксидов металлов. Показано, что при обработке сфалерита соединениями меди ( $\text{CuSO}_4$ , наночастицы  $\text{CuS}$ ) в основе механизма активации лежат специфические взаимодействия, а не электростатический фактор.

# COORDINATION THEORY FOR INTERACTION OF FLOTATION REAGENTS WITH MINERAL SURFACE AND DEVELOPMENT OF NEW REAGENTS

*Chen Jianhua<sup>1</sup>, Yang zhiyong<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Shenyang Florrea Chemicals Co., Ltd, Shenyang, China

<sup>2</sup> Guangxi University, Nanning, China

**Florrea Huachuang Mining R&D Centre Co., Ltd (Hainan)** is a mining research center jointly established by Shenyang Florrea Chemical Co., Ltd. and Professor Chen Jianhua of Guangxi University.

**Shenyang Florrea Chemical Co., Ltd.** is an international company dedicated to the research and development and production of efficient and environmentally friendly chemicals, provides innovative solutions, and has brought tremendous environmental, economic and operational benefits to the world's super-large mining companies. Florrea has set up cooperative laboratories in several countries around the world, with an experienced team of experts and beneficiation engineers, which can provide customers with better technical support.

**Chen Jianhua:** Professor of Guangxi University, who took the lead in the research of flotation by using density functional theory in the world, constructed the flotation theory of interface interaction based on mineral crystal structure and semi-constrained surface atoms, and proposed the coordination theory of flotation, which for the first time described the interaction model for flotation reagents on the basis of crystal structure and minerals properties and shed new light on flotation phenomena.

With Chen Jianhua's team as the core, Florrea Huachuang provides flotation reagent development and innovative solutions for different mines and ore types based on density functional theory and coordination chemistry theory of flotation, and customized services for mines.

## I Research Background

### 1. Flotation: Method for separating minerals using differences in surface hydrophilicity/hydrophobicity.

Reagent is the core of flotation

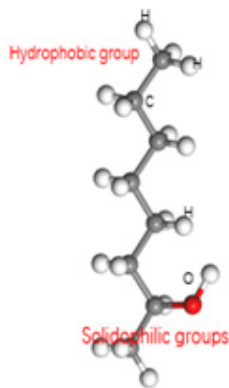
Reagents: Agents that regulate the hydrophilicity and hydrophobicity of mineral surfaces



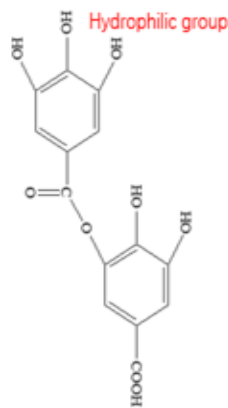
Hydrophobic lotus leaf surface



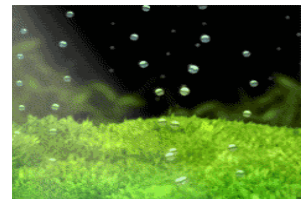
Hydrophilic glass surface



Hydrophobic reagents: collectors;



Hydrophilic reagents: depressant

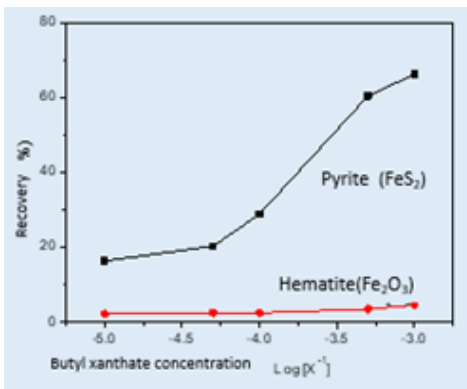


Foaming reagents: frothers, which use air bubbles as carriers to separate hydrophilic and hydrophobic minerals

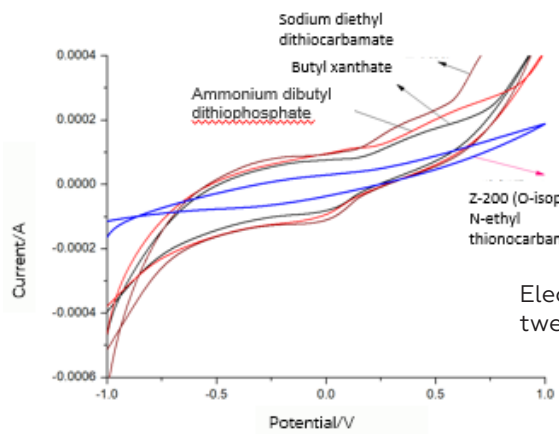
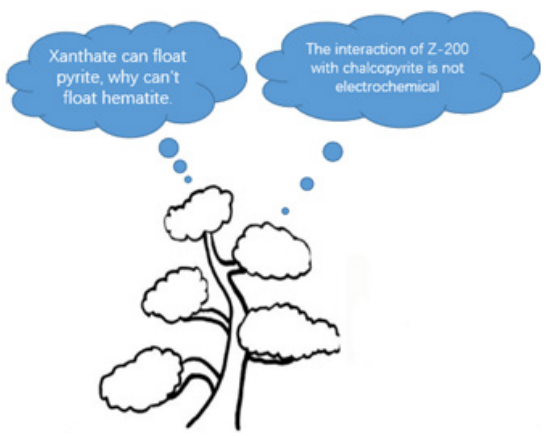


**2. The model and theoretical problems of the interaction between flotation reagents and minerals have not been well resolved for a long time**

Two Problems Existing in Flotation Theory Research



Metal ion action cannot explain why xanthate does not float hematite

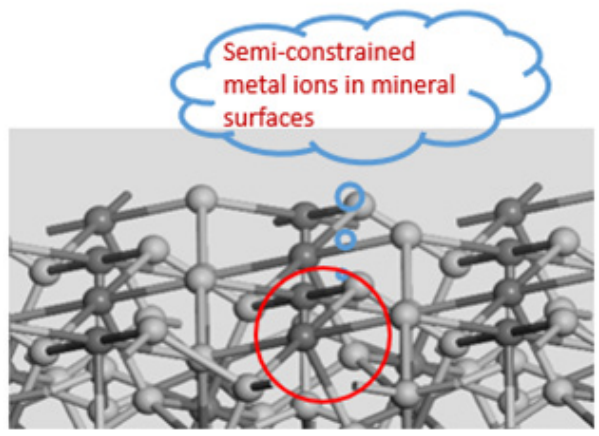


Electrochemistry cannot explain the interaction between Z-200 and chalcopyrite surface

Flotation requires new models and theories

**1. Model Problem:** Metal ions on mineral surfaces differ from free ions and have semi-constrained properties.

The properties of metal ions on mineral surfaces are related to mineral crystal structures and properties. Free metal ion models are not suitable for mineral flotation systems.

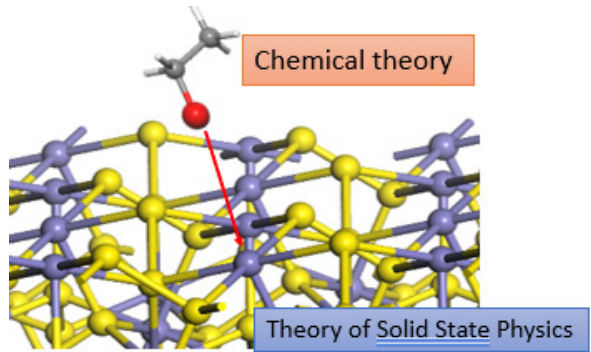


Journal of China University of Mining and Technology, 202

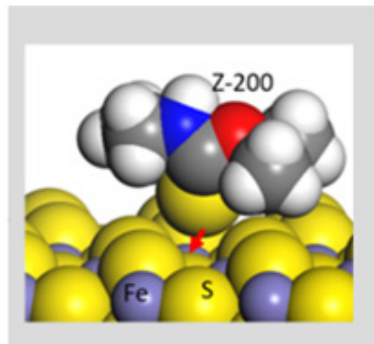
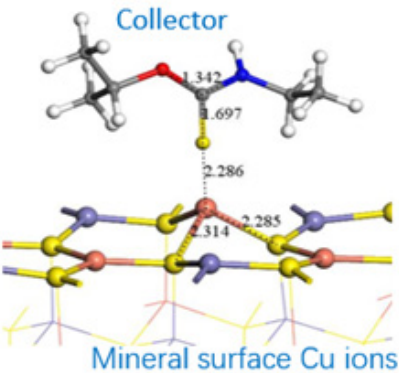
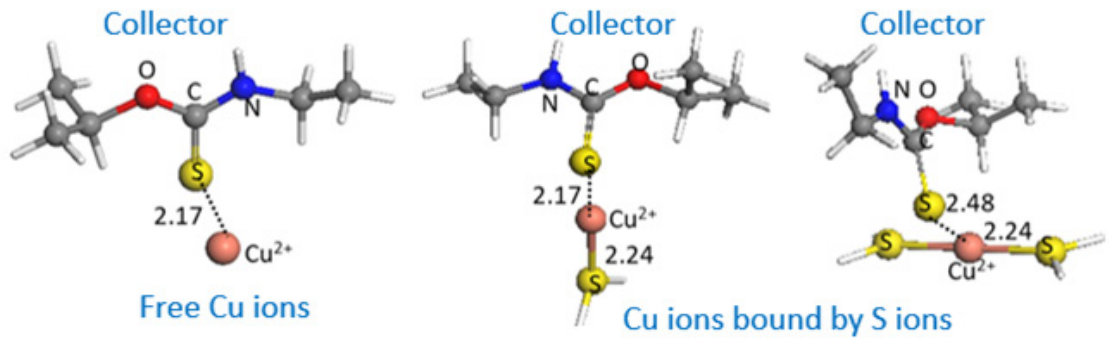
**2. Theoretical question:** How can mineral crystals and reagent molecules be described theoretically uniformly.

The theory that describes the electronic properties of mineral crystals and surfaces is the theory of solid state physics; the theory that describes the properties of the molecules and ions of a reagent is the chemical theory.

The two theories are inconsistent in object and approaches, and it is difficult to achieve a unified theoretical description of minerals and reagents



Mineral surface metal ions are completely different from free metal ions



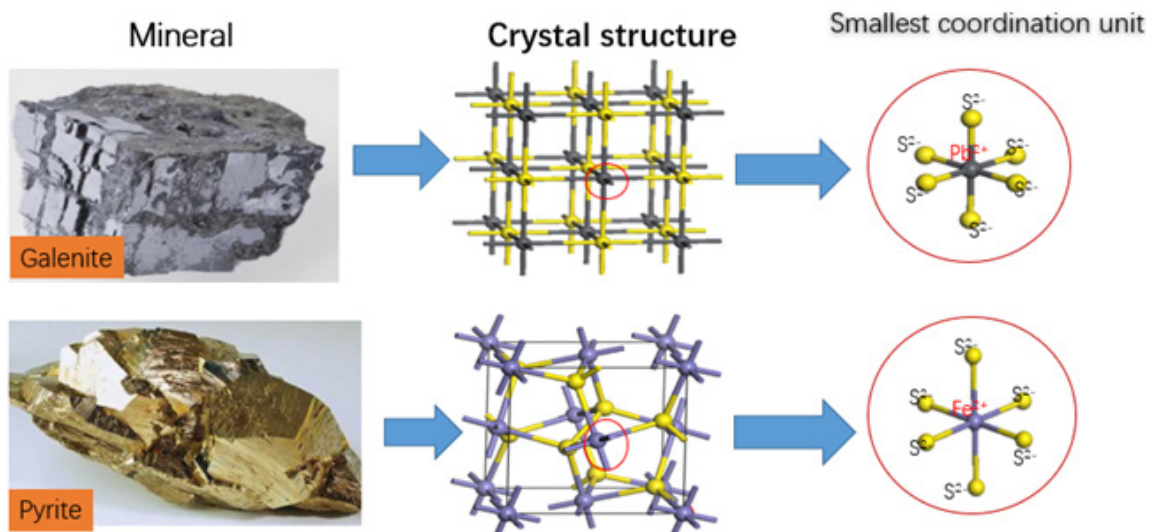
The interaction of collectors with metal ions on mineral surfaces is different from that with free metal ions

The bound metal ions in the ligand field experience activity changes, which affects the adsorption of the collector.

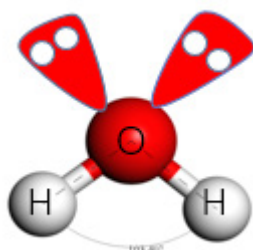
## II Coordination Theory of Flotation Reagents with Surface Metal Ions

### 1. Coordination Characteristics of Mineral Flotation System

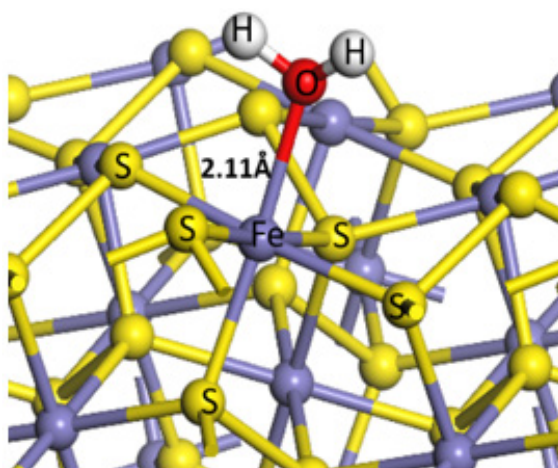
1. Mineral crystals have a spatial lattice structure, which is typical coordination



2. Flotation medium (water molecules) have coordination properties



**Water molecule:** neutral, uncharged; the oxygen atom in water molecule is  $sp^3$  orbital hybridization, can provide 2 pairs of lone electrons, and is a weak field ligand.

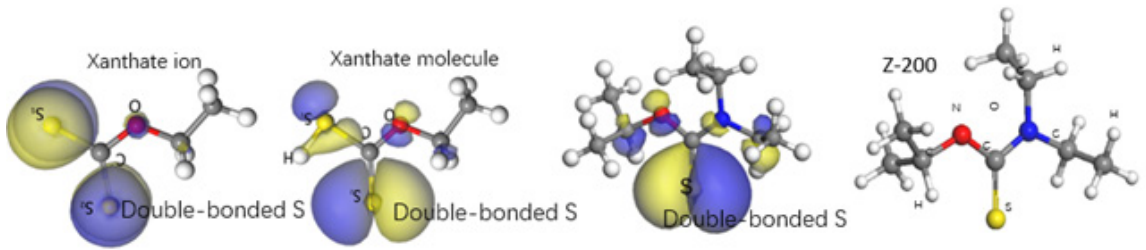


The adsorption of water molecules on pyrite surface is a typical coordination interaction



$Fe^{2+}$  on pyrite surface can form  $d^2sp^3$  hybridization; it can provide six unoccupied orbitals, of which five interact with the lone pair electrons of sulfur atoms to form a five-coordinate surface, and the remaining one can interact with O atoms in water molecules to form coordinate bonds.

### 3. Coordination properties of flotation reagents



The double-bonded sulfur of xanthate molecule and ion is the most active bonding atom, but it is in a saturated valence state chemically, **so the interaction of xanthate with metal ion is coordination.**

**Thionocarbamate** (such as Z-200) is a non-ionic collector while double-bonded sulfur is an active group **which can only coordinate with metals.**

The interactions of flotation reagents with mineral surfaces are **mostly coordination**, very few being electrostatic interactions.

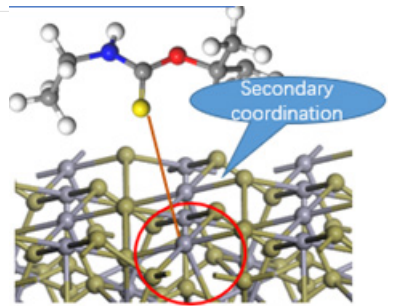
#### 1. A Coordination Model for the Interaction between Flotation Reagents and Mineral Surface

**Hypothesis 1.** Secondary coordination occurs between the reagent and the metal ions already coordinated on the surface

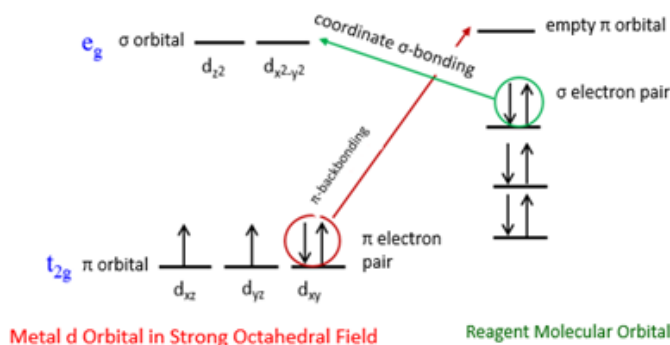
- Spatial structure matching:** whether the surface metal ions have enough space for re-coordination
- Property matching:** whether the surface metal orbital matches the reagent orbital;

**Hypothesis 2.** The interaction between reagents and metal ions on mineral surface is an "electron pair-empty orbital" coordination interaction.

- Coordinate  $\sigma$ -bonding: lone pairs of electrons of reagents - empty orbitals of surface metal ions
- $\pi$ -backbonding:  $\pi$  electron pairs of surface metal ions - empty  $\pi$  orbitals of reagents



#### Electron pair-empty orbital interactions between reagents and surface metal ions in ligand fields



#### Electron Pair-Empty Orbital Interaction

$$\Delta E = E_1 + E_2$$

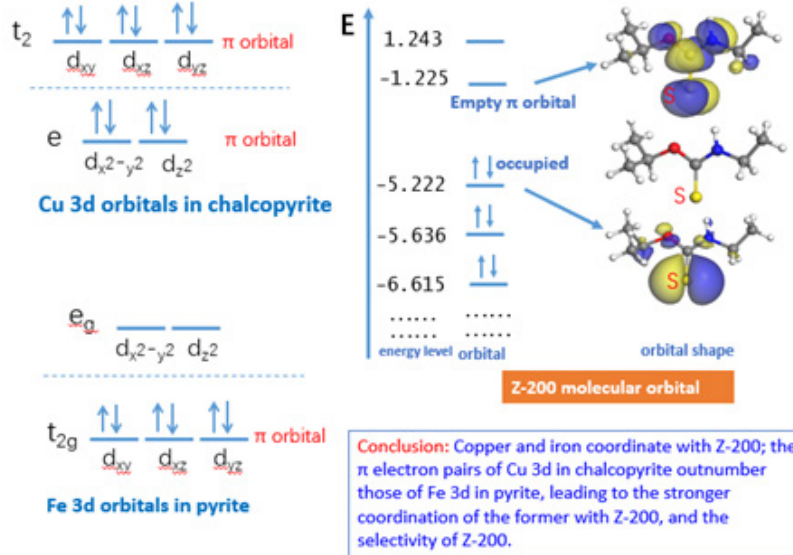
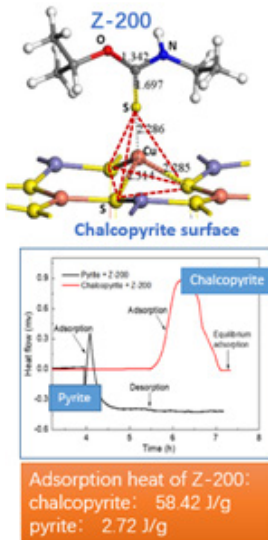
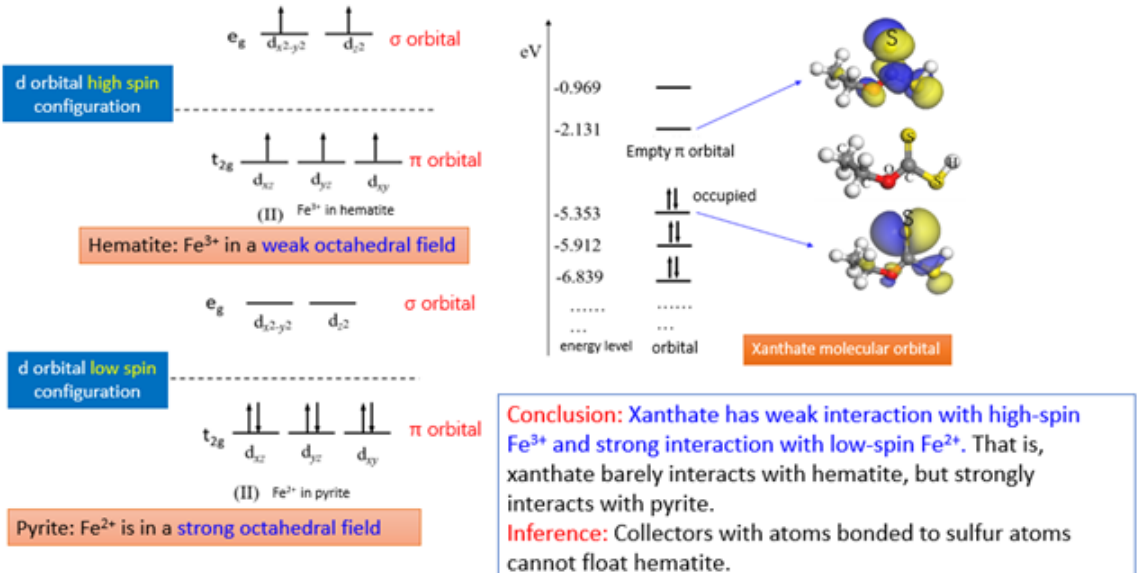
$E_1$ —The interaction of the reagent electron pair with the metal empty orbital on mineral surface; coordinate  $\sigma$ -bonding

$E_2$ —The interaction of metal  $\pi$  electron pairs with the reagent empty  $\pi$  orbital;  $\pi$ -backbonding.

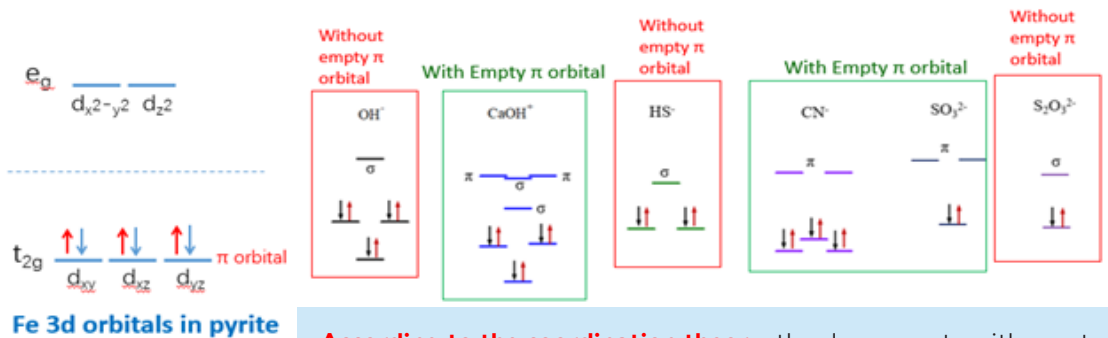
#### Electron Pair-Empty Orbital Interaction Rules:

- $E_1$ : The  $\sigma$  electron pair of the reagent interacts with the  $\sigma$  empty orbital of the metal ion to form coordinate  $\sigma$ -bonding.
- $E_2$ : The  $\pi$  electron pair of the metal ion interacts with the empty  $\pi$  orbital of the reagent to form  $\pi$ -backbonding..

## Coordination of pyrite and hematite with xanthate molecules



## Coordination of depressants

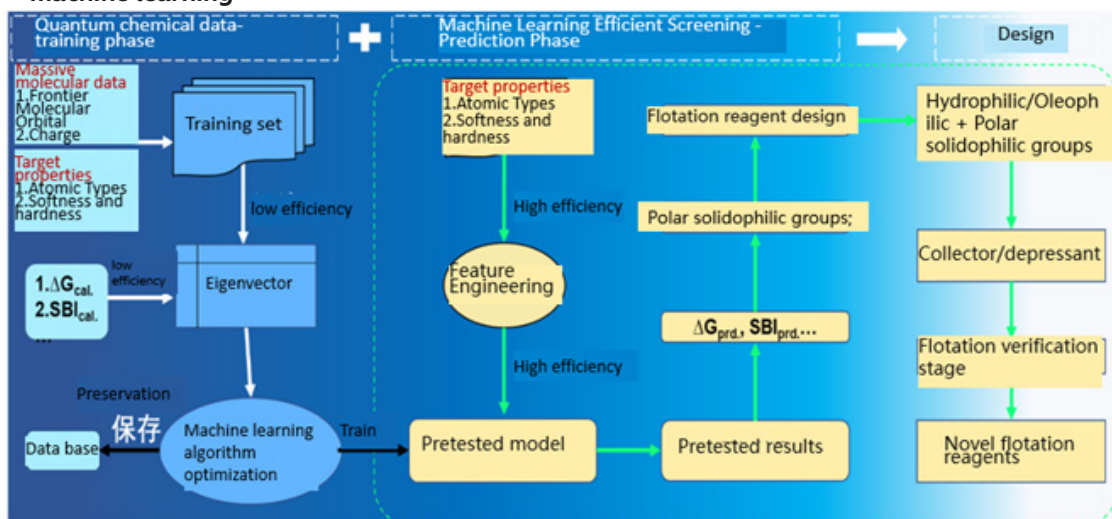


**According to the coordination theory**, the depressants with empty  $\pi$  orbitals, such as lime, cyanide, and sulfite, are prone to interact with pyrite with  $\pi$  electron pairs, thereby effectively depressing pyrite.

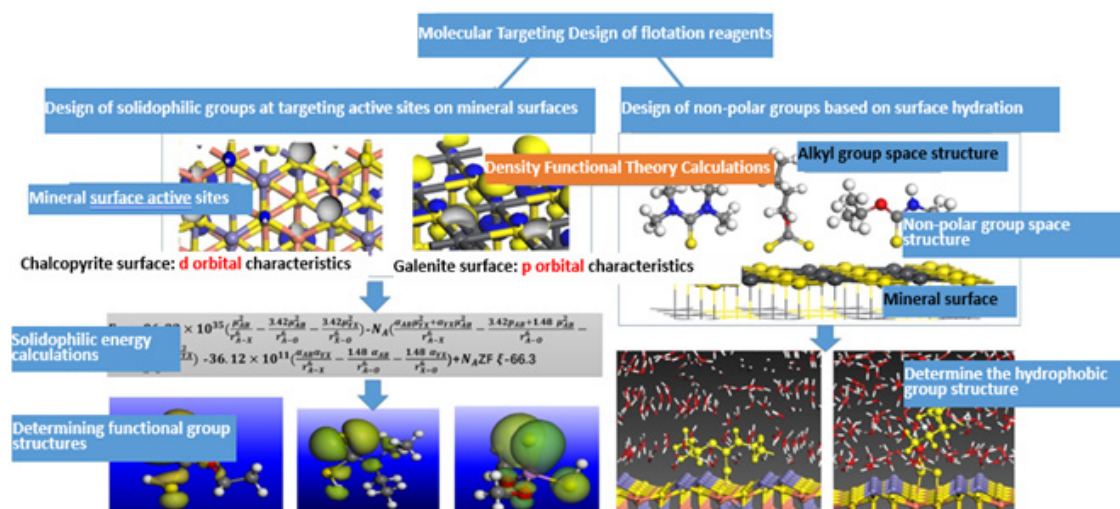
### III Flotation reagent design and application case

#### 1. Flotation reagent design

- High-throughput screening model for flotation reagents based on quantitative computing and machine learning



- Молекулярно-целевой принцип дизайн флотореагента на основе структуры минерального интерфейса



#### 2. Кейс применения

##### 2.1 Применение новых коллекторов на свинцово-цинково-золото-серебряной ОФ в Китае

Минералогия:

Наименование	Pb содержание (%)	Zn содержание (%)	Au содержание (g/t)	Ag содержание (g/t)
Руда	0.14	4.71	0.46	16.1

The concentrator originally used Solvay's 3418A as a collector for lead and associated gold and silver. Based on the theory of Chen Jianhua's team, Florrea developed a new collector for test comparison. The results are as follows:

The results are as follows:



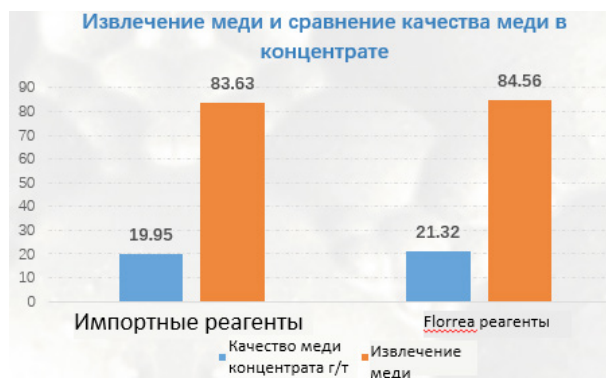
Compared with 3418A, the new reagent 22A increases the gold grade of concentrate by 2.6g/t, the gold recovery is increased by 9.4%, the silver grade is increased by 24g/t, and the silver recovery is increased by 4%. At present, the concentrator has replaced Solvay 3418A with the new reagent.

## 2.2 Application of copper collectors in a copper-molybdenum concentrator in China

Chen Jianhua's team conducted research on a copper-molybdenum mine in China and developed a new copper collector formula. Compared with a foreign collector originally used, the copper recovery has been improved, and the concentrate grade has also been improved.

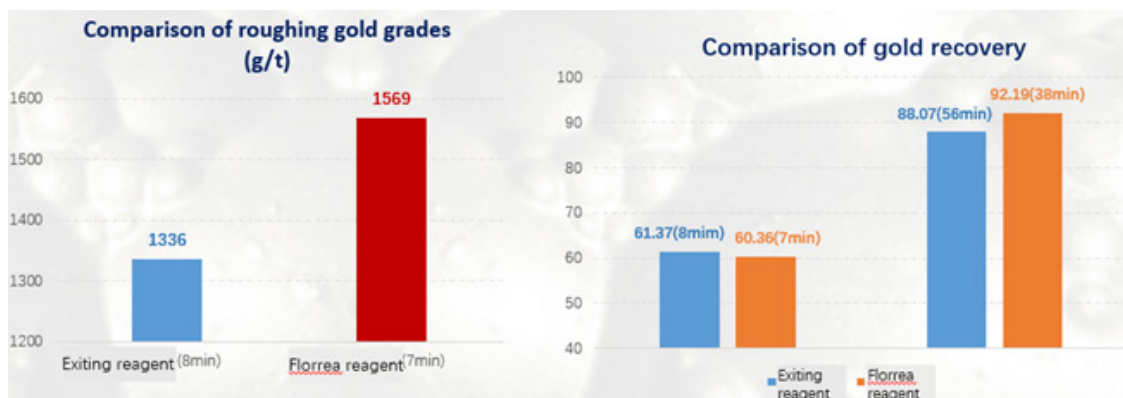
The raw ore of this mine contains about 0.035% copper. The collector of a foreign company was originally used, and the total dosage was 100-140g/t. The dosage of Florrea agent was 80-100g/t. At the same time, the amount of frother was also reduced. Indicators have been improved to some extent.

As can be seen from the comparison chart, the recovery of copper concentrate increased by nearly 1%, and the grade of copper concentrate increased by 1.4%.



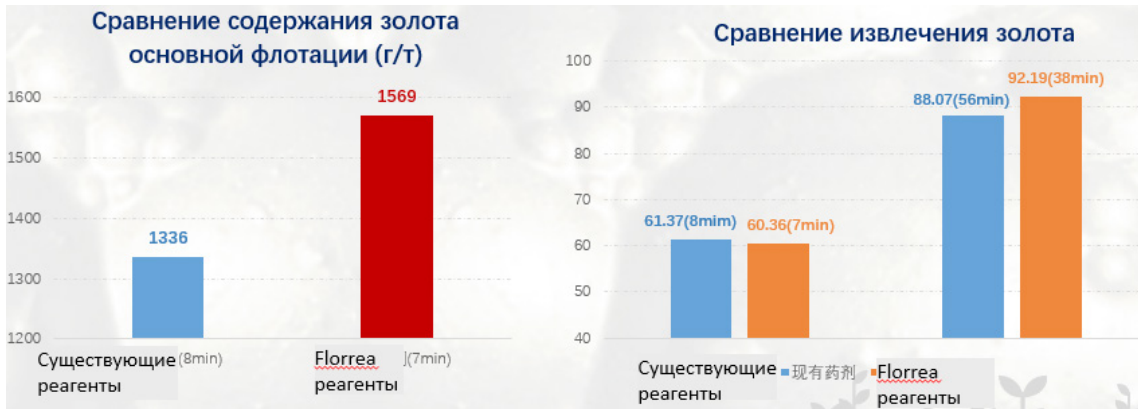
## 2.3 Improve gold recovery in a gold mine in Asia

The gold minerals in this mine are mainly natural gold, the metal sulfides are mainly pyrite, with trace amounts of arsenopyrite, stibnite, zinkenite, etc., and the gangue minerals are mainly dolomite, quartz, calcite and potash feldspar. Followed by clay minerals such as sericite, and a small amount of organic carbonaceous matter. The valuable element in the ore is mainly Au, its grade is 5g/t, and the content of other associated elements Cu, Pb, Zn, S, and Co are all low. The content of harmful element As is 0.035%



Based on the research of process mineralogy and the theory of flotation ligand chemistry, Chen Jianhua's team of Florrea Company developed a new combination of reagent formulations. Compared with the original reagent system, the gold recovery was increased by 3%, and the flotation time was greatly reduced. It can be seen from the figure on the right that the gold recovery of 88.07% was obtained by flotation of the original reagent for 56 minutes, and the gold recovery of 92.19% was obtained by using the new reagent combination in the flotation time of 38 minutes.

### 2.4 Application of new copper depressant in a copper-molybdenum mine in China



Based on the theory of Chen Jianhua's team, Florrea has studied the surface characteristics of copper-moly minerals, and developed new copper depressants D174 and D177 for copper-moly separation, which can partially or completely replace sodium sulfide and sodium hydrosulfide and improve the grade of moly concentrate. And reduce the mutual inclusion of copper and moly. This series of products is low-toxic and environmentally friendly, with low dosage, less residue in circulation water, and a wide range of adaptation to pulp potential and pH. In a copper-moly mine in China, it has achieved good application results.

The copper-moly separation of this mine has a low moly grade (copper grade 27-29%, and moly grade 0.14-0.2%), fine particle size, high separation difficulty, and high dosage of the original reagent, which is greatly reduced after the use of Florrea reagent, at the same time, the grade of moly concentrate and the recovery of moly have been improved.

Original reagent	Dosage (kg/t)	Existing reagent	Dosage (kg/t)
Na <sub>2</sub> S	210.50	Na <sub>2</sub> S	10.00
Na <sub>2</sub> FeS <sub>6</sub>	71.20	Depressant D174	6.71
Water Glass	103.20	Depressant D177	0.03
Kerosene	0.27	Kerosene	0.09

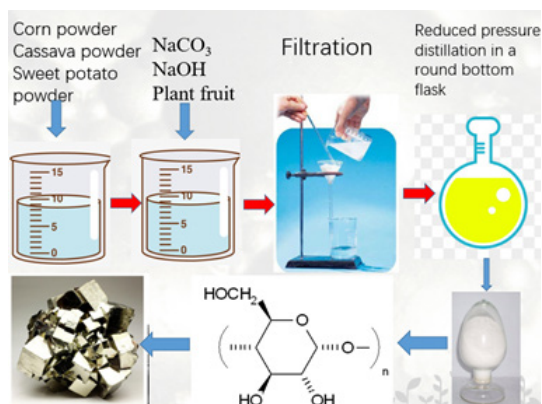


From the comparison chart that when the copper grade in the moly concentrate is basically unchanged, the moly grade is increased by 1.4%, the moly recovery is slightly increased, and the tailings copper recovery remains unchanged. The existing reagents have achieved good results.



## IV Design and Development of Antimony Gold Macromolecular depressants

Through quantum chemical calculation, organic compounds with obvious functional groups with benzene ring conjugate effect or delocalized large  $\pi$  bond structure are selected, so that the conjugated electrons in the molecular structure of the depressant can overlap with the empty orbitals on the mineral surface, changing the electron energy level on the mineral surface, thereby changing the stability of the adsorption of collectors on the mineral surface and achieving the purpose of inhibiting non-purpose minerals.



### 1. Case of flotation Separation in an Antimony Gold Mine in Gansu, China Gansu Antimony Gold Flotation Separation Industrial Production Index

Sample	Grade		Recovery	
	Sb/%	Au/g/t	Sb/%	Au/%
Antimony Gold Concentrate	40	100	89.54	94.52
Tailings	0.85	25	10.46	5.48
Raw ore	6.5	35	100.00	100.00



### 2. Case of flotation separation in an Antimony Gold Mine in Xinjiang Industrial production index of flotation separation of antimony sulfide and gold-bearing pyrite

Sample	Yield /%	Grade		Recovery	
		Sb/%	Au/g/t	Sb/%	Au/%
Antimony concentrate	17.66	47.34	38.36	54.93	38.59
Tailings	82.34	8.33	52.31	45.07	51.41
Antimony Gold Flotation Concentrate	100	15.22	49.85	100	100



## V FLORREA REAGENT SCREENING TEST ON SJR ORE

### 1. BACKGROUND

New gold mining company located in Island-Indonesia with ore type is 75% sulphide and 25% oxide. SJR orebody/deposit has been identified to contains clays at various level ranging from 39% to as high as 69%. The high clay content, especially that with high swelling and wet sticky natures, will create issues from the ore handling stage to the recovery processes. It is important to treat the clay in the recovery process and extract the gold.

### 2. LAB TEST OBJECTIVE

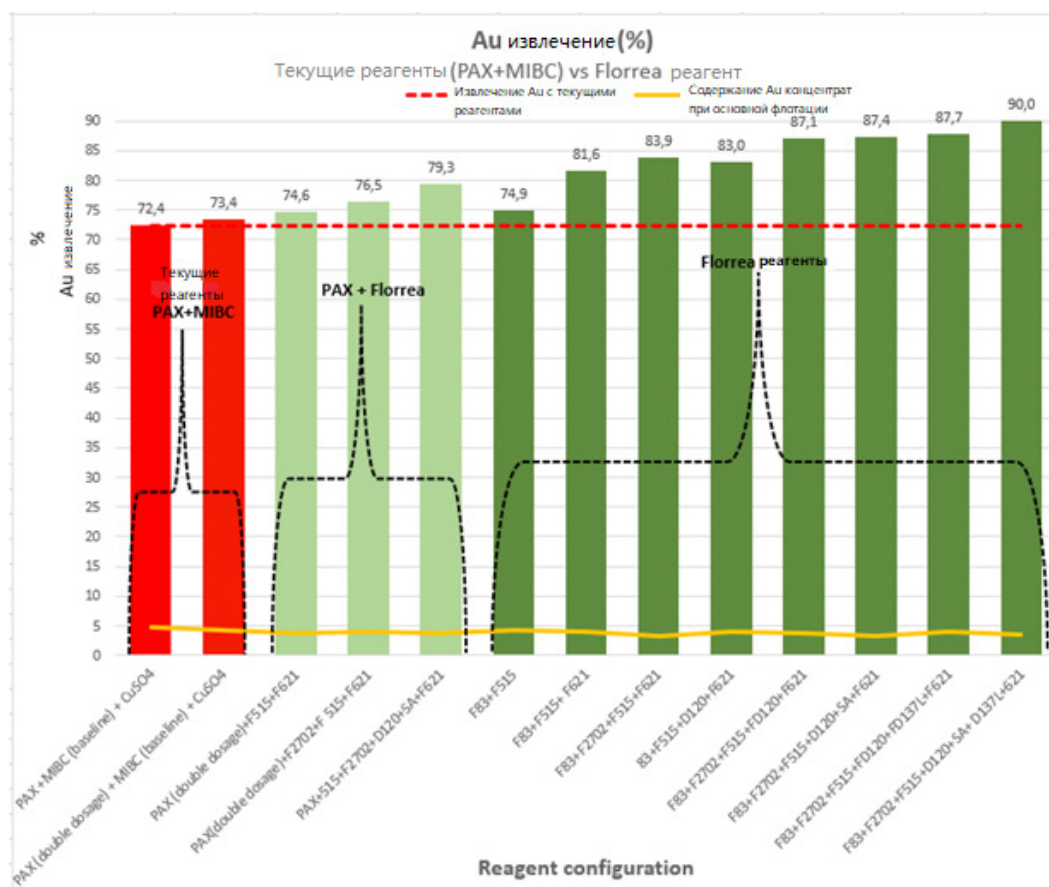
The objective of this reagent screening flotation test is to identify the best Florrea's reagents as well as the combination between those reagents, optimum dosage and addition strategy to improve the recovery of SJR ore.

### 3. Flotation parameters:

- Flotation feed grade: Au 1.30 g/t
- Flotation feed particle size, p80: 75 microns
- Flotation pulp density: 20%
- Flotation pH: as is (no pH adjustment)

### 4. CONCLUSION

- Lowest Au recovery (72.4%) shows by baseline (PAX + MIBC+ CuSO<sub>4</sub>)
- The highest Au recovery (90.0%) shows by florrea reagents (Primary collector Florrea83+ Secondary collector Florrea2702+ Frother Florrea515+Clay dispersant FlorreaD120+SA + Modifier Florrea D137L + Activator Florrea62)
- Increasing PAX dosage (double dosage), slightly improve the recovery, from 72.4% to 73.4%.
- Combining the PAX with Florrea reagent improve the recovery, however was not high as using all Florrea reagents



# КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕАГЕНТОВ

Чэнь Цзяньхуа<sup>1</sup>, Ян Чжиюнь<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shenyang Florrea Chemicals Co., Ltd, Shenyang, China

<sup>2</sup>Guangxi Университет, Наньнин, КНР

**Florrea Huachuang Mining R&D Centre Co., Ltd (Hainan)** - центр горных исследований, созданный совместно Shenyang Florrea Chemical Co., Ltd. и профессором Чен Цзяньхуа из Университета Гуанси.

**Shenyang Florrea Chemical Co., Ltd.** — международная компания, занимающаяся исследованиями, разработкой и производством эффективных и экологических химикатов, а также предлагает инновационные решения, приносящие огромные экономические, экологические и социальные выгоды сверхкрупным ведущим мировым горнодобывающим компаниям. Florrea создала совместные лаборатории в нескольких странах мира с опытной командой экспертов и инженеров по обогащению, которые могут предоставить клиентам более качественную техническую поддержку.

**Чэнь Цзяньхуа:** Профессор Университета Гуанси, он возглавил исследование теории функционала плотности флотации в мире и построил теорию межфазного взаимодействия флотации, основанную на кристаллической структуре минералов и полуограниченном состоянии поверхностных атомов; предложил теорию химии флотационного лиганда, впервые изложена модель действия флотационного агента, включающая кристаллическую структуру и свойства минералов, и дано новое объяснение явления флотации.

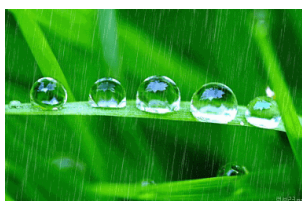
С командой Чена Цзяньхуа в качестве ядра Florrea Huachuang обеспечивает разработку флотационных реагентов и инновационных решений для различных шахт и типов руды на основе теории функционала плотности и теории химии флотационных лигандов, а также предоставляет индивидуальные услуги для шахт.

## I Контекст исследования

**Флотация:** Метод разделения минералов с использованием различий в поверхностной гидрофильности и гидрофобности. Реагент является основой флотации

Реагент является основой флотации

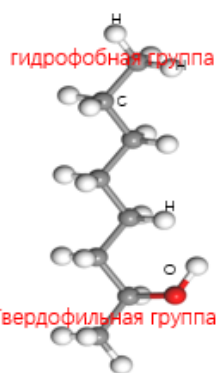
Реагенты: Агенты, которые регулируют гидрофильность и гидрофобность минеральных поверхностей



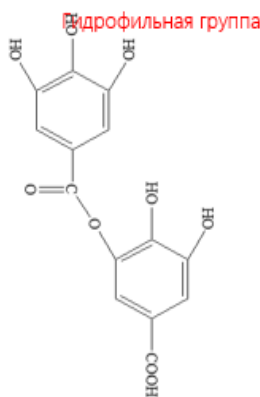
Поверхность листьев лотоса гидрофобна.



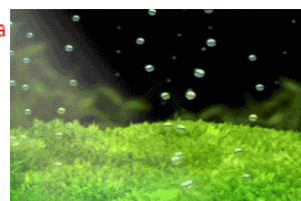
Гидрофильная стеклянная поверхность



Гидрофобные реагенты: собиратели



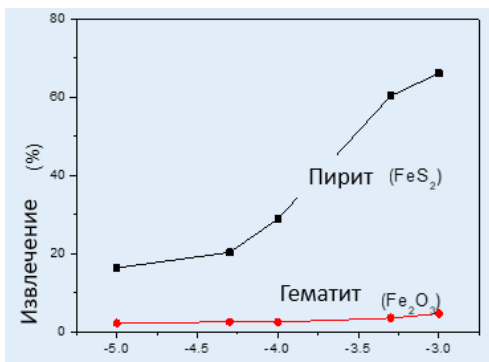
Гидрофильные реагенты: депрессант



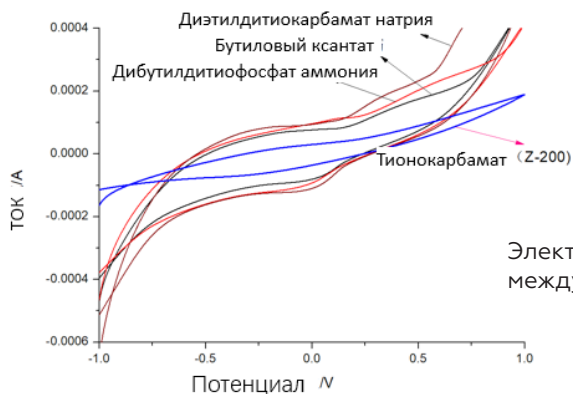
Реагенты пенообразования: пенообразователи, которые используют пузырьки воздуха в качестве носителей для разделения гидрофильных и гидрофобных минералов.

**Модельные и теоретические проблемы взаимодействия флотореагентов с минералами долгое время не решались должным образом.**

Две проблемы, существующие в исследованиях теории флотации



Действие ионов металлов не может объяснить, почему ксантогенат не флотирует гематит.

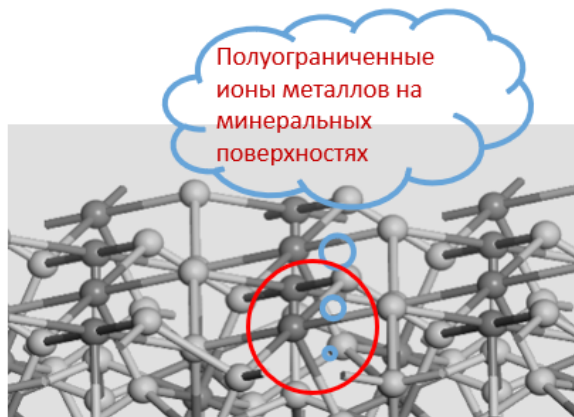


Электрохимия не может объяснить взаимодействие между Z-200 и поверхностью халькопирита.

**Флотация требует новых моделей и теорий**

**1. Проблема модели:** ионы металлов на минеральных поверхностях отличаются от свободных ионов и обладают полугограниченными свойствами.

Свойства ионов металлов на поверхности минералов связаны со структурой и свойствами минералов. Простые модели со свободными ионами металлов не подходят для систем флотации минералов.

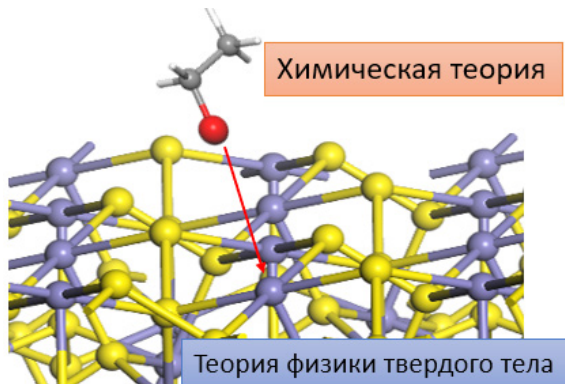


Журнал Китайского горно-технологического университета, 2021

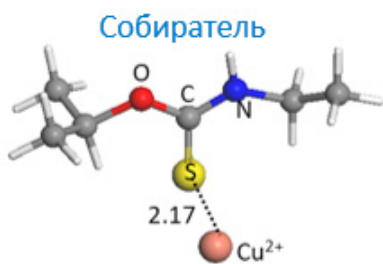
**2. Вопрос теории:** как теоретически единообразно описать минеральные кристаллы и реагентные молекулы.

Теория, описывающая электронные свойства кристаллов и поверхностей минералов, называется теорией физики твердого тела, а теория, описывающая свойства молекул и ионов реагента, — химической теорией.

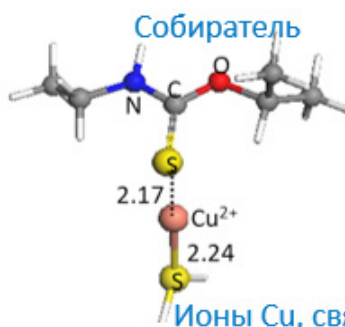
Они несовместимы по объекту и теории, и трудно достичь единого теоретического описания минералов реагентов.



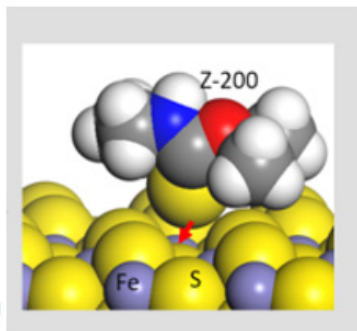
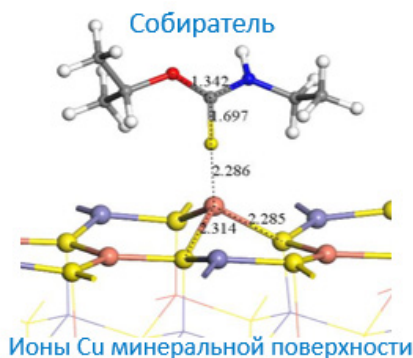
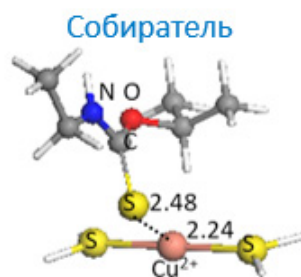
Ионы металлов на минеральной поверхности полностью отличаются от свободных ионов металлов.



Свободные ионы Cu



Ионы Cu, связанные ионами S



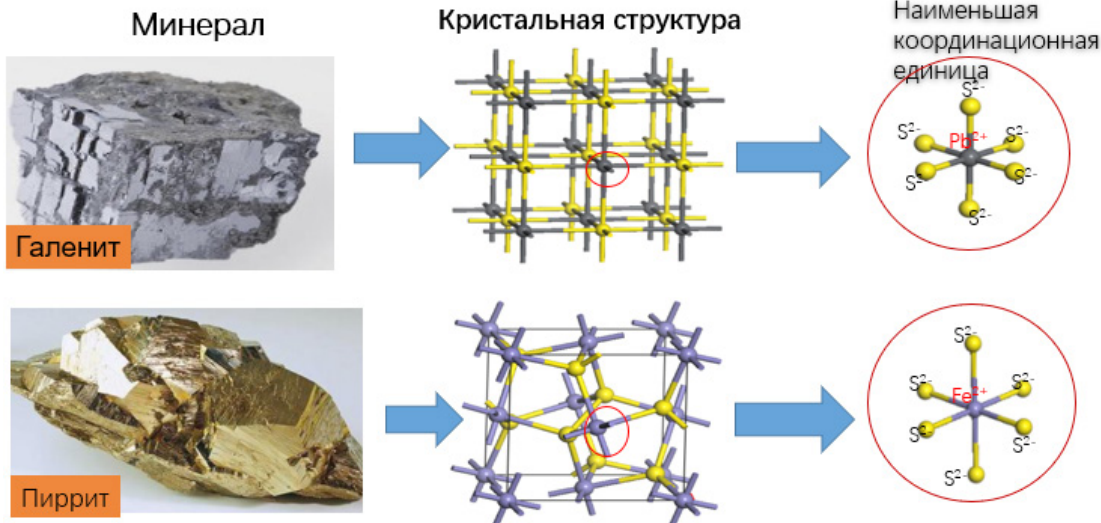
Взаимодействие собирателей с ионами металлов на минеральных поверхностях отличается от взаимодействия со свободными ионами металлов.

Связанные ионы металлов находятся в координационном поле и их активность меняется, что влияет на адсорбцию собирателя.

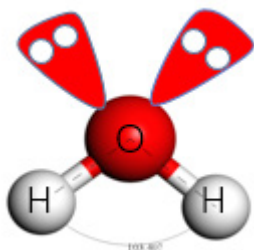
## II Координационная теория флотоагентов с поверхностным

### 1. Координационные характеристики минеральной флотационной системы

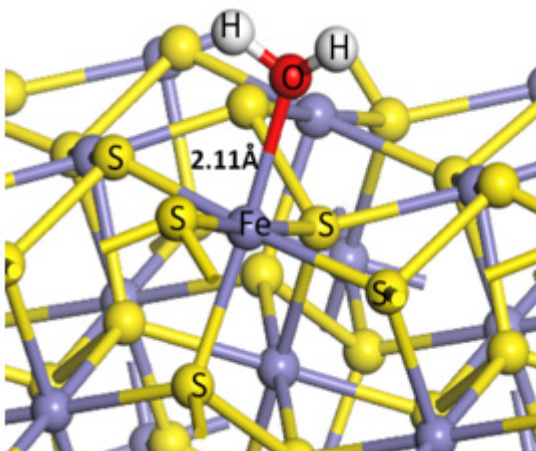
1.1. Минеральные кристаллы имеют пространственную решетчатую структуру, которая является типичной координацией



2. Флотационная среда (молекулы воды) обладает координационными свойствами



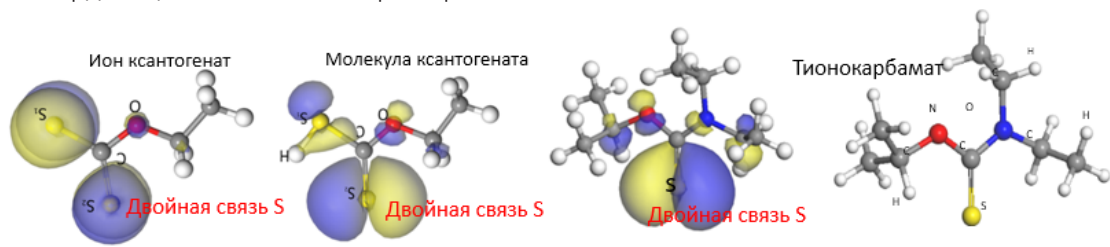
**Молекула воды:** нейтральная молекула, незаряженная, атом кислорода в молекуле воды представляет собой орбитальную гибридизацию  $sp^3$ , может обеспечить 2 пары неподеленных электронов, является лигандом слабого поля.



Адсорбция молекул воды на поверхности пирита представляет собой типичное координационное взаимодействие.

$Fe^{2+}$  на поверхности пирита может образовывать  $d^2sp^3$ -гибридизацию, которая может обеспечить шесть пустых орбиталей, из которых пять пустых орбиталей взаимодействуют с неподеленной парой электронов атомов серы с образованием пятикоординационной поверхности, а оставшаяся одна может взаимодействовать с атомами O в молекулах воды с образованием координационных связей.

### 3. Координационные свойства флотореагентов



Сера двойной связи молекулы и иона ксантогената является наиболее активным связывающим атомом, но химически она находится в насыщенном валентном состоянии, **поэтому взаимодействие ксантогената и иона металла заключается в координации.**

**Тионокарбамат** (например, Z-200) является неионогенным собирателем, а сера двойной связи является активной группой, **которая может координироваться только с металлами.**

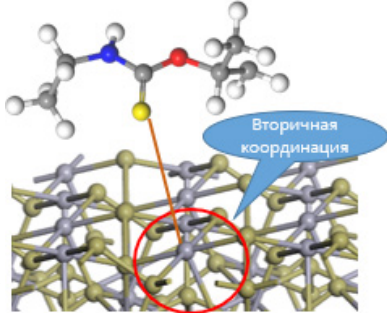
За исключением очень немногих флотореагентов и минеральных поверхностей, зависящих от электростатического взаимодействия, **большинство из них являются координационными.**

### 2. Координационно-химическая модель взаимодействия флотореагентов с минеральными поверхностями.

**Гипотеза 1.** Возникает вторичная координация между агентом и уже координированными на поверхности ионами металла.

1. **Соответствие пространственной структуры:** есть ли у поверхностных ионов металла достаточно места для перекоординации;

2. **Соответствие свойств:** соответствует ли орбиталь поверхностного иона металла фармацевтической орбитали

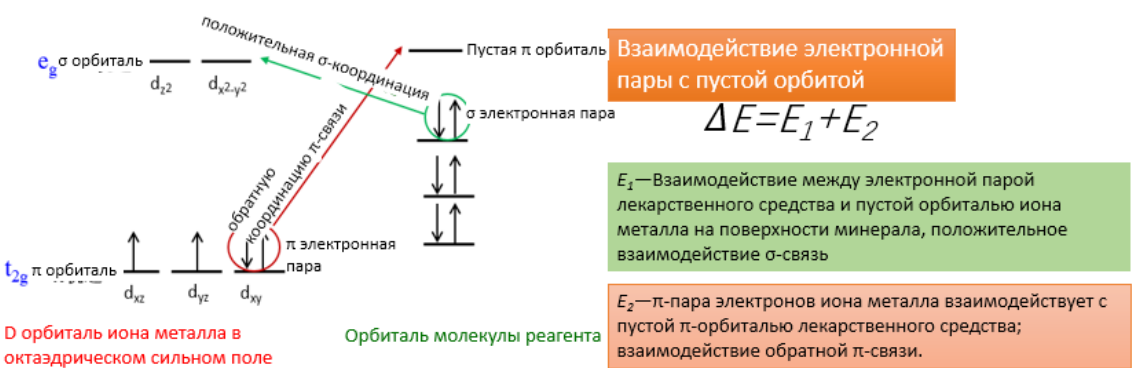


**Гипотеза 2.** Взаимодействие агента с ионом металла на поверхности минерала представляет собой координационное взаимодействие «электронная пара — пустая орбиталь».

1. **Координация положительной валентности:** электрон неподеленной пары реагента - пустая орбита поверхностного иона металла;

2. **Координация π связи обратной связи:** поверхностный ион металла π электронная пара – реагент пустая π орбиталь;

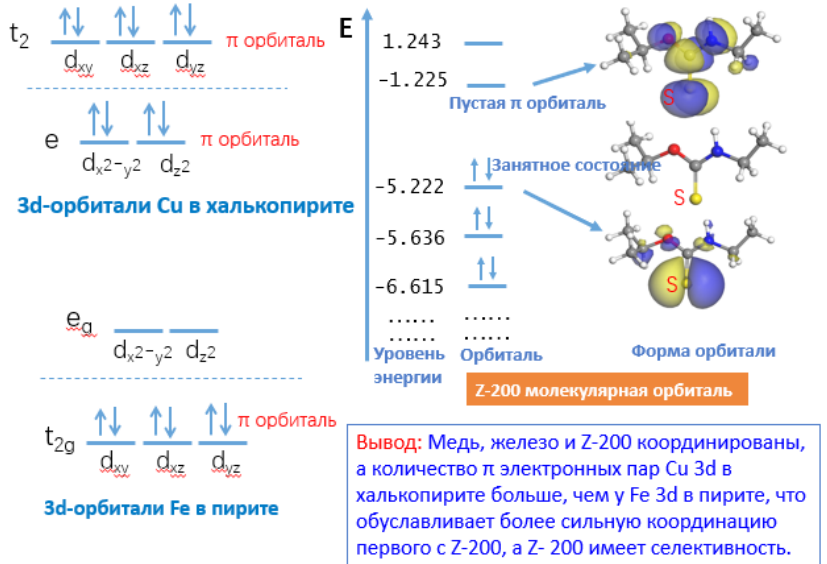
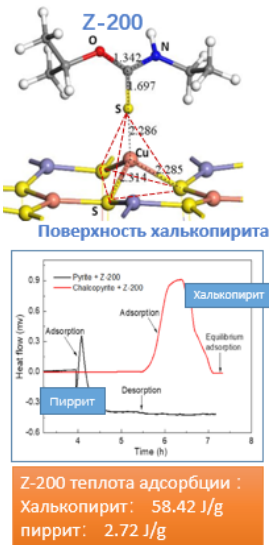
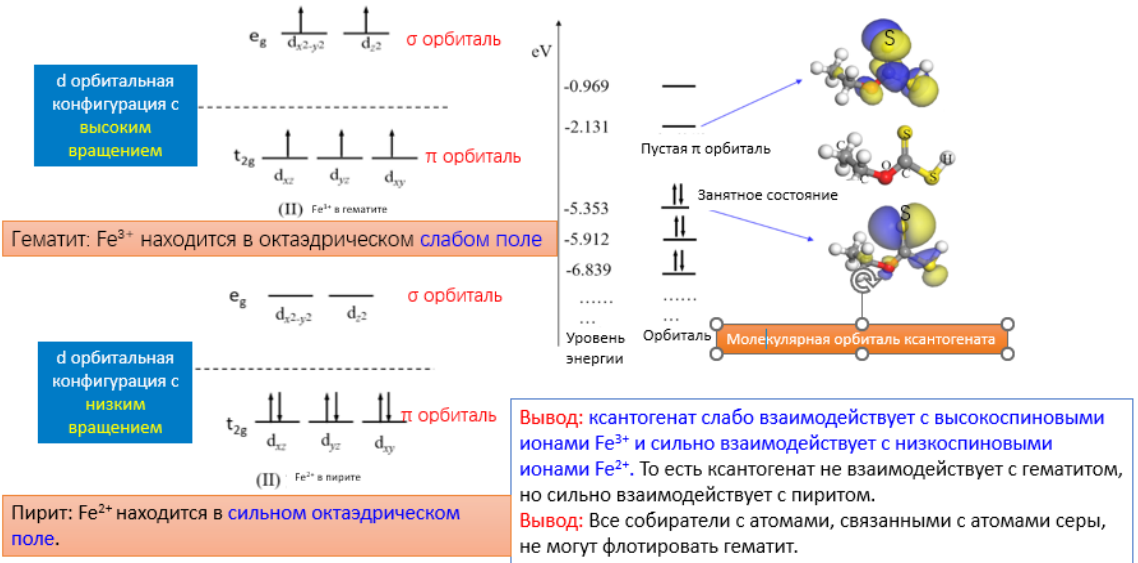
### Электронно-пара-пустые орбитальные взаимодействия агентов с поверхностными ионами металлов в координационных полях



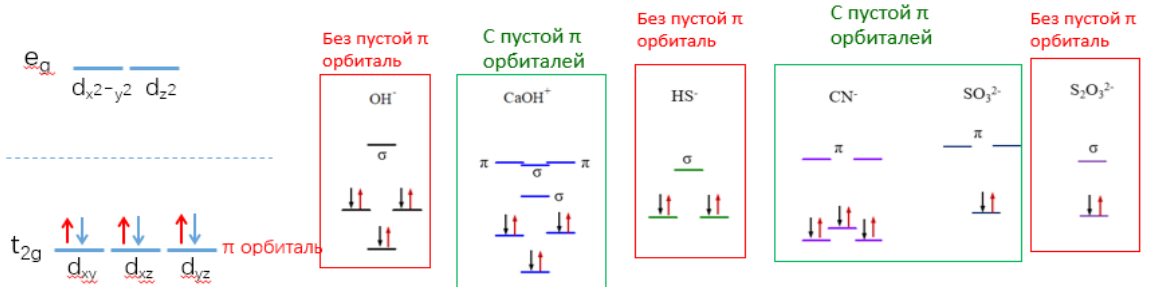
#### Правила взаимодействия электронной пары с пустой орбитой -

- $E_1$ : σ-электронная пара агента взаимодействует с σ-пустой орбиталью минерала, образуя положительную σ-координацию.
- $E_2$ : π-электронная пара иона металла взаимодействует с пустой π-орбиталью лекарства, образуя обратную координацию π-связи.

## Координация пирита и гематита с молекулами ксантогената



## Координация депрессанта



### Fe 3d-орбитали в пирите

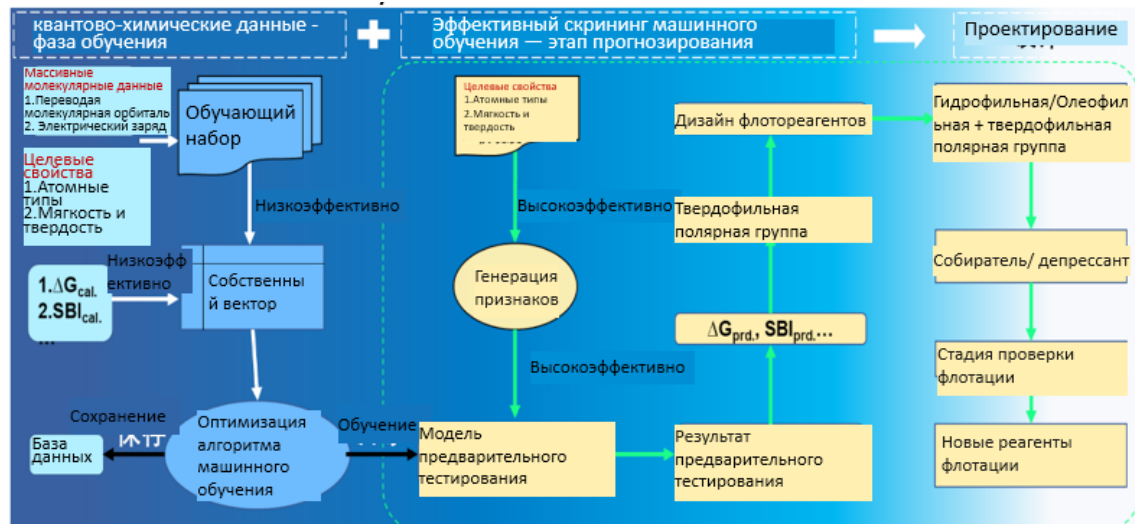
**Согласно теории координации:** депрессанты с пустой  $\pi$ -орбиталей легко имеет наибольшую  $\pi$ -электронную пару с пиритом, тем самым эффективно подавляя пирит, такой как известь, цианид, сульфит.



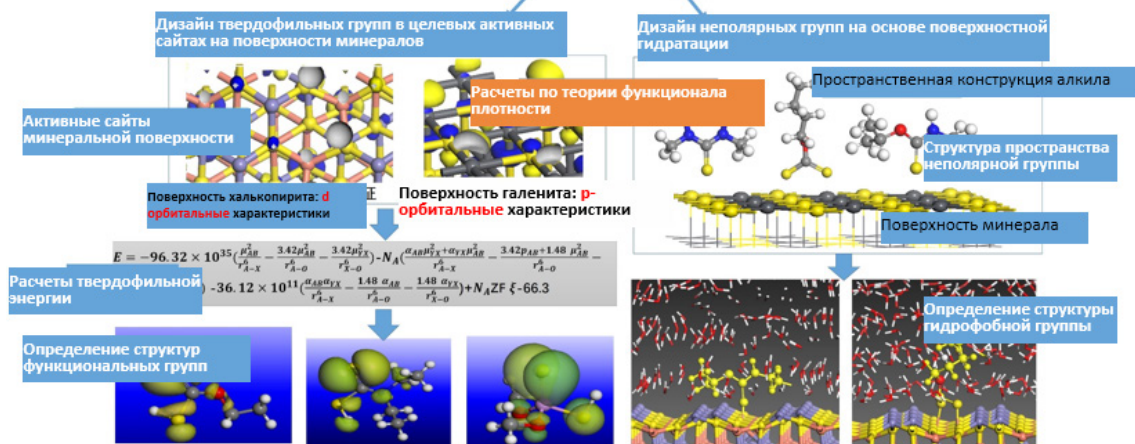
### III Дизайн флотореагента и кейс его применения

#### 1. Дизайн флотореагента

- Высокпроизводительная модель скрининга флотационных реагентов на основе количественных вычислений и машинного обучения
- Молекулярно-целевой принцип дизайн флотореагента на основе структуры минерального интерфейса



#### Молекулярно-целевой дизайн флотореагентов (Molecular-targeted design of flotation reagents)



#### 2. Кейс применения (Case application)

##### 2.1 Применение новых коллекторов на свинцово-цинково-золото-серебряной ОФ в Китае (Application of new collectors on lead-zinc-gold-silver flotation in China)

Минералогия:

Наименование	Pb содержание (%)	Zn содержание (%)	Au содержание (г/т)	Ag содержание (г/т)
Руда	0.14	4.71	0.46	16.1

Первоначально в ОФ использовали Solvay3418A для свинца и попутного золота и серебра. Основываясь на теории команды Чена Цзяньхуа, Florrea разработала новый собиратель для сравнения теста.

Результаты в следующем:



По сравнению с 3418A, новый агент 22A увеличивает содержание золота в концентрате на 2,6 г/т, извлечение золота увеличивается на 9,4%, содержание серебра увеличивается на 24 г/т, а извлечение серебра увеличивается на 4%. В настоящее время ОФ заменила Solvay 3418A новым агентом.

## 2.2 Применение медных собирателей на медно-молибденовом ОФ в Китае

Команда Чена Цзяньхуа провела исследование медно-молибденового рудника в Китае и разработала новую формулу собирателя меди. По сравнению с первоначально использовавшимся собирателем иностранного происхождения, скорость извлечения меди была улучшена, а качество концентрата также улучшилось.

Сырая руда этого рудника содержит около 0.035% меди. Изначально использовался собиратель иностранной компании, и общая дозировка составляла 100-140 г/т. Дозировка реагента Florrea составляла 80-100 г/т. При этом, также уменьшено количество пенообразователя, улучшились показатели.

Как видно из сравнительной таблицы, извлечение медного концентрата увеличилось почти на 1%, а содержание медного концентрата увеличилось на 1,4%.



## 2.3 Повышение извлечения золота на золотом руднике в Азии

Золотые минералы в этом руднике в основном представлены природным золотом, сульфиды металлов представлены в основном пиритом со следовыми количествами арсенопирита, антимонита, цинкениита и т. д., а жильные минералы в основном представлены доломитом, кварцем, кальцитом и калиевым полевым шпатом, за которыми следуют глинистые минералы. такие как серицит и небольшое количество органического углеродистого вещества. Ценным элементом в руде в основном является Au, его содержание составляет 5 г/т, а содержание других попутных элементов Cu, Pb, Zn, S и Co низкое. Содержание вредного элемента As составляет 0.035%.

Основываясь на исследованиях минералогии процесса и теории химии лигандов флотации, команда Чена Цзяньхуа из компании Florrea разработала новую комбинацию реагентов. По сравнению с оригинальной системой реагента извлечение золота была увеличена на 3%, а время флотации значительно сократилось. Из рисунка справа, за 56 минут флотации с исходным реагентом дало извлечение золота 88,07%, а новая комбинация реагентов обеспечила извлечение золота 92,19% за 38 минут флотации.

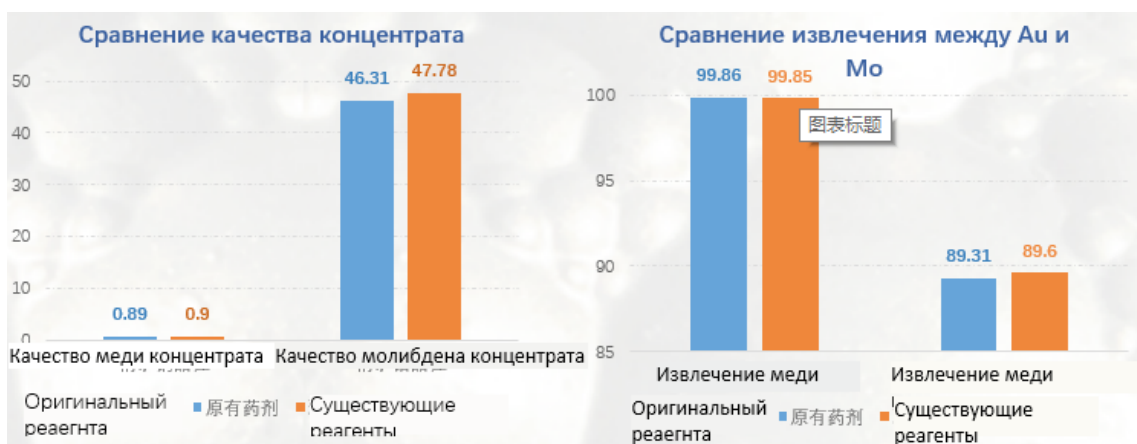
## 2.4 Применение нового депрессанта меди на медно-молибденовом руднике в Китае



Основываясь на теории команды Чена Цзяньхуа, компания Florrea изучила характеристики поверхности медно-молибденовых минералов и разработала новые депрессанты меди D174 и D177 для разделения меди и молибдена, которые могут частично или полностью заменить сульфид натрия и гидросульфид натрия и улучшить качество молибденового концентрата и уменьшить взаимное включение меди и молибдена. Эта серия продуктов является малотоксичной и экологической, с низкой дозировкой, меньшим количеством остатков в воде циркуляции и широким диапазоном адаптации к потенциалу пульпы и pH. На медно-молибденовом руднике в Китае показали хорошие результаты применения.

Оригинальный реагент	Дозировка (кг/т)	Существующий реагент	Дозировка (кг/т)
Na <sub>2</sub> S	210.50	Na <sub>2</sub> S	10.00
Na <sub>2</sub> FeS <sub>6</sub>	71.20	Депрессант D174	6.71
Жидкое стекло	103.20	Депрессант D177	0.03
Керосин	0.27	Керосин	0.09

Разделение меди и молибдена на этом руднике имеет низкое содержание молибдена (содержание меди 27-29%, содержание молибдена 0,14-0,2%), мелкие частицы, высокая сложность разделения, высокая дозировка исходного реагента, которая значительно снижается после использования реагента Florrea, в то же время качество молибденового концентрата и скорость извлечения молибдена были улучшены.



Из сравнения видно, что при практически неизменном содержании меди в молибденовом концентрате содержание молибдена увеличивается на 1,4%, извлечение молибдена немного увеличивается, а извлечение меди из хвостов остается неизменной. эффект. Существующие реагенты показали хорошие результаты.

## IV Дизайн и разработка макромолекулярных депрессоров для разделения сурьмяного золота

С помощью квантово-химического расчета выбираются органические соединения с очевидными функциональными группами с эффектом сопряжения бензольного кольца или с делокализованной большой структурой π-связи, так что сопряженные электроны в молекулярной структуре депрессанта могут перекрываться с пустыми орбиталями на поверхности минерала, изменяя уровень энергии электронов на поверхности минерала, тем самым изменяя стабильность адсорбции собирателей на поверхности минерала и достигая цели депрессии нецелевых минералов.



### 1. Кейс флотационной separации в сурьмяно-золотом руднике в Ганьсу Gansu Antimony Gold Flotation Separation Industrial Production Index

Sample	Grade		Recovery	
	Sb/%	Au/g/t	Sb/%	Au/%
Antimony Gold Concentrate	40	100	89.54	94.52
Tailings	0.85	25	10.46	5.48
Raw ore	6.5	35	100.00	100.00



### 2. Кейс флотационной separации в сурьмяно-золотом руднике в Синьцзяне Индекс промышленного производства флотационного разделения сульфида сурьмы и золотосодержащего пирита

Продукт	Выход, %	Содержание		Извлечение	
		Sb, %	Au, г/т	Sb, %	Au, %
Sb концентрат	17.66	47.34	38.36	54.93	38.59
Хвосты	82.34	8.33	52.31	45.07	51.41
Sb-Au концентрат (питание)	100	15.22	49.85	100	100



## V. Обобщение и выводы

### 1. ИСТОРИЯ

PT Sumbawa Jutaraya (SJR) новая золотодобывающая компания, расположенная на острове Сумбава в Индонезии, руда которой состоит из 75% сульфидов и 25% оксидов. Рудное тело SJR было идентифицировано как содержащее глины на различном уровне в диапазоне от 39% до 69%. Высокое содержание глины, особенно с сильным набуханием и влажным липким характером, создаст проблемы от стадии обработки руды до процессов извлечения. Важно обрабатывать глину в процессе извлечения и извлекать золото.

### 2. ЦЕЛЬ ЛАБОРАТОРНОГО ИСПЫТАНИЯ

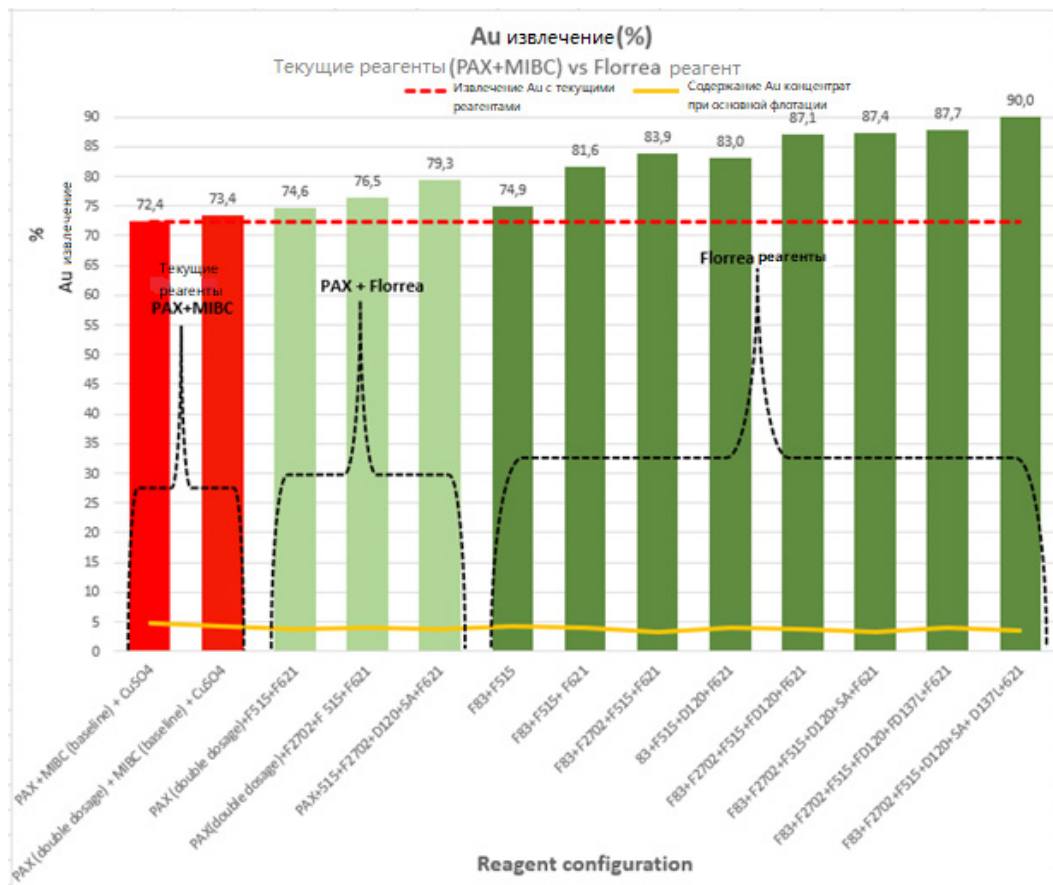
Цель этого флотационного испытания состоит в том, чтобы определить лучшие реагенты Florrea, а также комбинацию этих реагентов, оптимальную дозировку и метод добавления для улучшения извлечения руды SJR.

### 3. Параметры флотации:

- Содержание подачи для флотации: Au 1,30 г/т.
- Размер частиц исходной руды, р80: 75 микрон.
- Плотность флотационной пульпы: 20%
- pH флотации: как есть (без регулировки pH)

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Самое низкое извлечение Au (72,4%) показано в сравнении с текущим режимом реагентов (PAX + MIBC + CuSO<sub>4</sub>)
- Наивысшее извлечение Au (90,0%) показывает реагенты Florrea (Первичный собиратель Florrea83+ Вторичный собиратель Florrea2702+ Вспениватель Florrea515 + Диспергатор глины Florrea D120+SA + Модификатор Florrea D137L + Активатор Florrea62)
- Увеличение дозировки PAX (двойная дозировка) немного улучшает извлечение с 72,4% до 73,4%.
- Комбинирование PAX с реагентом Florrea улучшает извлечение, однако оно не такое высокое, как при использовании всех реагентов Florrea..



# IMPROVING THE PROCESSES OF GOLD-CONTAINING COPPER-PORPHYRY ORES FLOTATION ENRICHMENT BASED ON LLC «SPE QUALITET» FLOTATION REAGENTS

*Medzhibovsky A.S.<sup>1</sup>, Naftal' M.N.<sup>1</sup>, Abdukadyrov A.A.<sup>1</sup>, Kazin I.A.<sup>3</sup>, Dementiev A.V.<sup>1</sup>, Blied E.A.<sup>1</sup>, Khersonsky M.I.<sup>2</sup>, Kizyaev D.A.<sup>1</sup>, Antonenko L.V.<sup>1</sup>, Fedotova Ya.Yu.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>JSC "NPP Kvalitet", Lyubertsy, Russia

<sup>2</sup>JSC Institute "Gintsvetmet", Moscow, Russia

<sup>3</sup>JSC "MMC Almalyk", Almalyk, Uzbekistan

**Keywords:** copper, gold, copper-porphyry ores, Almalyk MMC, Tominsky MPP, Mikheevsky MPP, enrichment technology, flotation, flotation reagents-collectors, «Qualitet», flotation concentrate, extraction, AFI-4G10K collector, DP-4, composite collector M-TF-421.

The deposits of copper-porphyry ores (CPO) are among the main sources of copper and molybdenum, as well as an important source of gold and silver with accompanying rare, precious and scattered elements. In terms of global copper reserves, they are far ahead of other types of deposits of this metal. The low content of valuable components in the developed CPO deposits requires permanent improvement of their enrichment processes. The results of research and technological work aimed at improving the efficiency of flotation of gold-containing CPO deposits of Uzbekistan and Russia are presented. The improvement of the indicators is achieved by improving the reagent flotation modes based on using of composite reagents-collectors «Qualitet», as well as a combination of reagents-collectors with specified technological properties. The long-term positive experience of cooperation of the «Qualitet» company with the world's leading manufacturers of non-ferrous and precious metals allowed us to create a line of reagents based on dialkyldithiophosphate compositions with various collectors.

The reagents of the company «Qualitet» provide an increase in the extraction and quality of flotation concentrates. The composite

flotation reagents produced by the «Qualitet» company, various combinations of collectors and reagent regimes based on them, create new opportunities for involving complex and resistant polymetallic ores in processing, ensure reliable cost-effective operation of modern flotation enrichment processes of sulfide ores and create conditions for major strategic transformations in the processing and metallurgical production complexes.

The results of research and industrial tests of «Qualitet» reagents to improve agent modes of CPO flotation are presented at 2 largest plants in Uzbekistan and Russia: at the Copper processing Plant No. 1 of Almalyk MMC JSC (a combination of AFI-4G10K and DP-4 collectors in combination with butyl xanthogenate) and at the Processing Plant of Tominsky MPP JSC (composite collector M-TF-421). Currently, preparations are underway for their industrial implementation. It is shown that the use of «Qualitet» reagents are prospective for the ores flotation and other CPO deposits. The reagents created by «Qualitet» successfully compete with the best foreign analogues, and in some cases are ahead of them in a number of key indicators.

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ РУД НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА ООО «НПП КВАЛИТЕТ»

*Меджибовский А.С.<sup>1</sup>, Нафтали М.Н.<sup>1</sup>, Абдукадыров А.А.<sup>3</sup>, Казин И.А.<sup>1</sup>, Дементьев А.В.<sup>1</sup>, Блиев Э.А.<sup>1</sup>, Херсонский М.И.<sup>2</sup>, Кизяев Д.А.<sup>1</sup>, Антоненко Л.В.<sup>1</sup>, Федотова Я.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ООО «НПП КВАЛИТЕТ», г. Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», г. Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «Алмалыкский ГМК», г. Алмалык, Узбекистан

## ВВЕДЕНИЕ

Медь – один из основных металлов, во многом определяющих развитие современной цивилизации. Уникальные свойства меди – пластичность, способность образовывать сплавы, высокая электропроводность, коррозионная стойкость и теплопроводность – определили возросший спрос на её производство в различных секторах промышленности, особенно – в области электротехники и машиностроения. Сегодня медь – второй среди цветных металлов (после алюминия) по объемам потребления мировой экономикой. По разведанным запасам меди Россия занимает третье место в мире, уступая Чили и США [1,2].

До трех четвертей всей выпускаемой в мире рафинированной меди используется в производстве электропроводников, включая различные виды кабеля и провода. Основные отрасли потребления меди – строительство, производство электротехнической и электронной продукции, электроэнергетика, транспорт, машиностроение, производство различного оборудования и потребительских товаров. В долгосрочной перспективе спрос на медь будет расти благодаря инвестициям в возобновляемую энергетику и электрификацию автотранспорта, включая развитие зарядной инфраструктуры и модернизацию магистральных электросетей [3,4].

Согласно оценкам Международной медной группы (International Copper Study Group, ICSG), в 2021 г. мировое производство рафинированной меди составило 24,5 млн. т, а реальное потребление – 25,33 млн. тонн. По прогнозу ICSG и Минэкономразвития РФ, в результате стремительного развития «зелёной» экономики и возобновляемых источников энергии, с увеличением объёмов производства электромобилей, бытовой техники, электроники ожидается, что мировой спрос

на медь к 2030 г. вырастет более, чем на 40 % и составит 36,0 млн. тонн. Вместе с тем, мировое предложение меди оценивается только в 34,2 млн. тонн [5].

Ожидается [6], что с 2023 г. мировая добыча меди на действующих предприятиях начнет снижаться и к 2030 г. сократится на 10 % от текущих уровней. Одним из основных драйверов сокращения является снижение среднего содержания меди в руде с 0,55 % (в 2019 г.) до 0,51 % (в 2030 г.). Этот же драйвер служит главной причиной роста себестоимости добычи. Так, низкое содержание потребует большего объема переработки руды, увеличивая затраты на электроэнергию. Дальнейший рост себестоимости приведет к падению рентабельности или даже убыткам на ряде проектов, что ускорит снижение добычи.

Всё это может вызвать растущий дефицит на рынке меди, если не последует ответной реакции со стороны предложения. При этом мировая цена меди к 2030 г. прогнозируется на уровне 12-14 тыс. USD за тонну [5].

Обеднение минерального сырья, усложнение характера вкрапленности полезных минералов, повышение твердости руды при одновременном росте стоимости электроэнергии и других ресурсов – основные трудности, с которыми приходится постоянно сталкиваться горнорудной промышленности при эксплуатации существующих и создании новых фабрик. Этим неблагоприятным факторам ведущие научно-производственные предприятия, проектные и машиностроительные фирмы противопоставляют усовершенствованные технологии, новейшие разработки в области синтеза селективных флотореагентов и оборудование большой единичной мощности [7,8].

*В настоящей статье приведены результаты научно-исследовательских и технологических работ, направленных на повышение эффективности флотационного обогащения*

золото-медно-порфировых руд месторождений Узбекистана и России с низким содержанием ценных компонентов. Улучшение показателей достигается за счёт совершенствования реагентных режимов флотации на основе использования композиционных реагентов-собираателей ООО «НПП КВАЛИТЕТ» (далее – «Квалитет») нового поколения, а также сочетания реагентов-собираателей с заданными технологическими свойствами.

### **ЗОЛОТО-МЕДНО-ПОРФИРОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ВАЖНЕЙШИЙ ИСТОЧНИК МЕДИ, РЕДКИХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**

Во всём мире по всем видам полезных ископаемых, включая цветные, редкие и драгоценные металлы, проявляется тенденция к исчерпанию запасов наиболее доступных месторождений, богатых и легкообогатимых руд, вместо которых вводятся в эксплуатацию месторождения относительно бедных и труднообогатимых руд. В целом, нетрадиционные типы руд и месторождений, разработка которых ранее считалась экономически нерентабельной, становятся всё более востребованными.

Медно-порфировые месторождения относятся к числу главных источников меди и молибдена, а также являются важным источником золота и серебра при сопутствующих – рении, вольфраме, олове, индии, платине, палладии, селене и теллуре [9-13]. По общемировым запасам меди они далеко опережают другие типы месторождений этого металла. На их долю приходится более 60 % мирового производства меди и более 95 % мирового производства молибдена [11]. Невысокие средние содержания меди, золота и молибдена в разрабатываемых месторождениях этого типа (десятые доли % для Cu, сотые-тысячные – для Mo и десятые-сотые граммов на тонну – для Au) компенсируются гигантскими объёмами прожилково-вкрапленных руд. Встречаются порфировые месторождения различных масштабов и обычно содержат сотни млн. тонн руды – от первых десятков миллионов до миллиарда и более [9,10,13].

Крупномасштабные «долгожители горной индустрии», десятилетиями перерабатывающие громадные объёмы медно-порфировых руд (МПР) и зачастую определяющие экономическое и социальное развитие целых регионов и стран, показывают, насколько большую роль приобретают в последнее время месторождения руд с низким содержанием полезных компонентов, но с гигантскими их запасами [10].

Медно-порфировые месторождения широко распространены, в мире их известно

около 150. Выделяется три пояса распространения месторождений этого типа: Тихоокеанский (Чили, Перу, США, Мексика, Канада), здесь сосредоточена преобладающая часть запасов; Средиземноморский (Югославия, Болгария, Армения, Турция, Иран, Афганистан); Казахстано-Монгольский (Казахстан, Узбекистан, Китай). В числе наиболее известных месторождений могут быть названы: «Коунрад» (Казахстан); «Песчанка» (Россия); «Чукикамата», «Эль-Тениенте» (Чили); «Олий Зиё» (Узбекистан); «Бингем» (США) и др. [14,15].

Вследствие широкого многообразия химико-минералогических составов, свойственного медно-порфировым оруднениям, каждое месторождение необходимо рассматривать как конкретный, частный технологический объект [11], который требует при вовлечении в переработку индивидуального подхода.

По составу руд среди медно-порфировых месторождений А.И. Кривцовым выделяются 4 типа [16,17]:

- 1) молибден и медно-молибденовые ( $Cu/Mo = 0,4-20$ );
- 2) молибден-медные ( $Cu/Mo = 15-40$ );
- 3) молибден-медные ( $Cu/Mo = 30-120$ , до 235);
- 4) медные ( $Mo$  – до 0,001 %) с золотом и серебром. Вообще, количество золота и молибдена практически отсутствующего в собственно медно-порфировых рудах, возрастает с увеличением содержания меди. В последнее время выделяется самостоятельный – 5-й золото-порфировый тип месторождений.

Несмотря на сравнительно низкое содержание меди ( $\leq 0,5$  %) и других извлекаемых компонентов, при достаточных технологических, трудовых и финансовых затратах, эксплуатация медно-порфировых месторождений становится экономически весьма целесообразной, а значительные запасы руд этих объектов с применением высоко технологичных комплексов определяет их лидирующее положение в мировой минерально-сырьевой базе.

### **ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ И ПОПУТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В УЗБЕКИСТАНЕ**

Алмалыкский горно-металлургический комбинат (АГМК) – одно из крупнейших горно-металлургических промышленных предприятий Узбекистана, единственный производитель меди в республике. Комбинат выпускает порядка 90 % серебра и 20 %





Рисунок 1 – Алмалыкский ГМК

золота в стране, являясь крупнейшим производителем меди в Центральной Азии. Производство комбината ориентировано по двум направлениям: медно-молибденовому и свинцово-цинковому, с законченным производственным циклом и выпуском готовой продукции в виде рафинированной меди, аффинированных драгоценных металлов, металлического цинка. Продукция АГМК конкурентоспособна и пользуется постоянным спросом на мировом рынке [18].

Производство металлов в АГМК основывается на запасах группы Au-Cu-порфирировых, полиметаллических и Au-Ag месторождений, расположенных на территориях Ташкентской, Джизакской, Сурхандарьинской и Наманганской областей Республики Узбекистан. Золото-медно-порфирировые месторождения «Олий Зиё» (участки «Кальмакыр», «Ёшлик-1») и «Сары-Чеку» обеспечивают сырьём медную ветвь комбината. Руду перерабатывают на двух действующих обогатительных фабриках (МОФ-1,2), по технологиям, основывающимся на процессе флотации [15].

В золотосодержащей МПР месторождений АГМК примерно 90-95 % суммарной ценности металлов составляет доля меди и золота (в т.ч.: 48-50 % доля меди и 50-52 % – золота); ~ 4-9 % – молибдена и ~ 1-2 % – серебра.

За последние 5 лет объём производства меди на АГМК увеличился почти в 1,5 раза и в 2020 г. достиг 148 тыс. т, что создало надёжную базу для организации производства продукции с высокой добавленной стоимостью [19].

В целях значительного увеличения выпуска цветных и драгоценных металлов Правительство Узбекистана реализует на АГМК амбициозные проекты, позволяющие комбинату уверенно смотреть в будущее. Одними из таких проектов являются инвестиционные проекты по освоению месторождений «Ёшлик-1» и «Ёшлик-2». На месторождениях планируется построить два туннеля с конвейерами, медную обогатительную фабрику и другие объекты инфраструктуры. Фактически здесь появится новый горно-металлургический комбинат.

В 2017 г. начаты работы по проекту «Освоение месторождения «Ёшлик-1» (далее – Проект). В 2020 г. утверждены окончательные параметры проекта, предусматривающие достижение к 2028 г. выпуска **400 тыс. т катодной меди, 50 т золота и 270 т серебра**. В целом проект обеспечит прирост объёмов производства меди на 250 тыс. т, золота – на 33 т и серебра – на 110 тонн. В 4-м кв. 2023 г. планируется сдача в эксплуатацию МОФ-3 и всех объектов инфраструктуры. На данном этапе будет введён в эксплуатацию карьер по добыче 60 млн. т руды, что позволит увеличить мощность АГМК до 300 тыс. т катодной меди и 38 т золота. На втором этапе планируется доведение мощности карьера до 105 млн. т руды, ввод МОФ-4 на 60 млн. т и расширение металлургического передела с целью достижения намеченных параметров 2028 года. В соответствии с новой Концепцией реализации Проекта, дополнительно планируется введение МОФ-5, в результате чего общие мощности АГМК по переработке руды

будут доведены до **220 млн. тонн**. Это больше мощностей крупнейших предприятий Чили, Перу, Мексики и США [20].

Доходы АГМК от продажи меди в настоящее время составляют **2,5 млрд. USD**. При увеличении производства меди до 400 тыс. т в ближайшие 5 лет этот показатель, учитывая смежные отрасли, может достичь **7-8 млрд. USD** [19].

### **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В РОССИИ**

На территории России выявлены гигантские запасы меди, молибдена и попутных элементов в основных месторождениях и рудопроявлениях медно-порфирового типа. Месторождения этого типа, ранее считавшиеся нехарактерными для России, в последние два десятилетия приобретают все большее экономическое значение, о чём свидетельствует разработка объектов «Михеевско-Новониколаевского» и «Томинского» рудных полей в Челябинской области, «Еленовского» месторождения в Оренбуржье (Южный Урал) и «Малмыжского» золото-медно-порфирового месторождения в Хабаровском крае [9,11-13,21].

Большие запасы меди, молибдена и попутных элементов, а также экономически выгодные показатели эксплуатации месторождений медно-порфирового типа, выявленных на территории России, всё больше привлекают внимание российских компаний к этому типу месторождений. На их базе открывается возможность создания крупных и долгодействующих горнорудных предприятий, а непрерывный процесс совершенствования технологий извлечения из руды полезных компонентов и попутных элементов позволяет вовлекать в эксплуатацию все более бедные руды, с минимальным содержанием меди 0,25 % [22].

На Урале основные запасы меди сконцентрированы в месторождениях колчеданного типа. В настоящее время массовое использование открытых горных работ при их освоении практически завершено. Остались мелкие объекты, отдаленные от основных перерабатывающих мощностей. Освоение таких небольших (запасы руды до 1–2 млн. т), но богатых медью объектов зачастую находится на грани рентабельности. Ситуация изменилась с началом отработки «Михеевского» и «Томинского» месторождений. Это крупные объекты относительно бедных МПР, содержащих 0,3-0,5 % меди. Предварительными проектными проработками было установлено, что минимальная производственная мощность горно-перерабатывающего комплекса

при таких рудах должна составлять не менее 10 млн. т/год руды. Относительно низкие эксплуатационные расходы на добычу и переработку позволили определить рентабельные варианты освоения данного типа руд [21].

Вопрос о разработке «Михеевского» и «Томинского» месторождений начал активно обсуждаться еще в конце прошлого века. Но даже 15 лет назад разработка месторождений МПР на **Южном Урале** считалась возможной лишь гипотетически по причине низкого содержания в них полезных компонентов. Если в местных медно-колчеданных рудах содержание меди составляет от 1,5 до 3,5 %, то в МПР оно не превышает 0,5 %. Это меньше, чем даже в отвальных шлаках большинства действующих медеплавильных производств при использовании традиционных пирометаллургических технологий и сопоставимо с содержанием металла в хвостах обогатительных фабрик [22].

Разведка и постановка на баланс медно-порфировых месторождений в России, в частности на Урале, а также перспектива существенного прироста запасов в ближайшие годы, позволили приступить к их непосредственному освоению [21,22].

В области добычи и переработки медных руд в России одну из ведущих позиций занимает АО «Русская медная компания» (РМК). В течение 2015-2020 гг. РМК были построены и введены в эксплуатацию по проектам АО «Механообр инжиниринг» (АО «МИ») крупнейшие предприятия – АО «Михеевский ГОК» (МГОК) производительностью 27 млн. т руды в год и ООО «Инвестразвитие», перерабатывающие руды «Михеевского» месторождения, и АО «Томинский ГОК» (ТГОК) производительностью 45 млн. т руды в год, перерабатывающий руды «Томинского» месторождения [21,23].

«Михеевское» месторождение медных руд было открыто в 1987 г. и вошло в число 50-и крупнейших месторождений меди в мире. Однако до начала 2000-х гг. его отработка считалась нерентабельной ввиду низкого содержания меди в руде.

АО «Михеевский ГОК» расположен в 250 км от Челябинска в Варненском районе Челябинской области. Его строительство стало крупнейшим проектом по добыче и обогащению медной руды на постсоветском пространстве, который был реализован в рекордно короткие сроки. При этом МГОК стал первым на постсоветском пространстве комбинатом, на котором была внедрена экономически эффективная технология добычи и обогащения медных руд с низким содержанием меди ( $\leq 0,4$  %).



Рисунок 2 – АО «Михеевский ГОК». Обоганительная фабрика № 1.

Запуск комбината состоялся в декабре 2013 года. Первая партия медного концентрата на МГОК была выпущена в феврале 2014 года.

В настоящий момент МГОК является одним из передовых предприятий в отрасли с производительностью 27 млн. т руды в год, он отвечает современным мировым требованиям по организации производства, уровню автоматизации и соблюдению экологической обстановки. Запасы руды «Михеевского» месторождения оцениваются на уровне 629 млн. т при содержании меди – 0,37 %.

МГОК – это не только одно из самых больших, но и одно из самых современных и высокотехнологичных предприятий в России. К работе над проектом Михеевского ГОКа были привлечены ведущие международные компании и поставщики оборудования: «Metso», «Outotec», «Komatsu», «Atlas Copco». В результате предприятие имеет передовое техническое оснащение всех этапов добычи и переработки руды [23].

Основная и контрольная флотации на обоганительной фабрике (ОФ) МГОК осуществляются во флотомашинах объемом 300 м<sup>3</sup> с тремя перемешивателями концентрата, доизмельчением концентрата основной флотации. Технология обогащения, применяемые реагенты, комплекс основного технологиче-

ского оборудования, система автоматизации и аналитического контроля ОФ отвечают современным мировым требованиям. Обоганительные фабрики МГОК успешно эксплуатируются и производят товарный медный концентрат с содержанием до 25 % Cu, который направляется в дальнейшую переработку на металлургических предприятиях РМК. Извлечение меди составляет порядка 85 % [23].

«Томинское» месторождение МПР, открытое в 1957 г., также расположено в Челябинской области. Руда «Томинского» месторождения относится к малосульфидному типу руд, содержащих (по разным источникам) [8,23]: 0,35-0,37 % Cu; 0,06-0,09 г/т Au; 0,46-0,89 г/т Ag. Основными рудными минералами являются халькопирит и пирит, содержание которых составляет ~1,1 и ~1-1,2 % соответственно, а также гидроксиды железа (1-1,2 %). Основными нерудными минералами являются кварц, альбит, глинистые минералы, хлорит и мусковит. Запасы руды составляют 1161 млн. т с перспективой увеличения.

Основную ценность в МПР «Томинского» месторождения представляет медь – 86-90 %. Доля других металлов в общей стоимости в исходной руде значительно меньше, %: золота – 9-12; серебра – 1-2. Молибден находится в незначительных количествах и не представляет промышленной ценности.



Рисунок 3 – Обогащительная фабрика АО «Томинский ГОК» производительностью 28 млн. тонн руды в год

Обогащительная фабрика АО «Томинский ГОК» была введена в опытно-промышленную эксплуатацию в 2020 г. и достигла проектных показателей. Проект предусматривал получение медного концентрата марки КМ-5 с массовой долей меди 20 % при её извлечении 85 % [8].

Технологические исследования по обогащению медных руд Томинского месторождения были начаты в 2011 г. и проводились институтом ТОМС, компанией «Outotec» и АО «МИ». В экспериментах в качестве собирателя использовался Aerophine 3418A, предложенный «Cyanamid Company» и в дальнейшем выпускаемый фирмами «Cytex» и «Solvay» [24]. Aerophine 3418A представляет собой водный раствор диизобутилдитиофосфината натрия и, по данным АО «МИ», проявляет высокую селективность по отношению к пириту [25,26].

Кроме Aerophine 3418A, институтом ТОМС в качестве собирателей исследовались бутиловый ксантогенат и Hostaftot LSB (диалкилдитиофосфат натрия). Лучшие собирательные свойства и селективность в отношении пирита показал Aerophine 3418A.

В 2017 г., для проектирования ОФ ТГОК была рекомендована технология обогащения, в которой в качестве реагента-собира-

теля использован Aerophine 3418A. В апреле 2020 г. фабрика, построенная по проекту АО «МИ», была введена в опытно-промышленную эксплуатацию и достигла проектных показателей по объёму руды и получению товарной продукции [8].

В настоящий момент ТГОК является крупнейшим в России предприятием по переработке руд цветных металлов, на котором реализованы новейшие достижения в технологии обогащения МПР. Здесь установлено наиболее производительное и современное оборудование ведущих мировых и отечественных производителей.

Одним из наиболее масштабных предприятий в группе РМК и крупнейшим не только в России, но и в мире обещает стать «Малмыжский» ГОК. Он расположен на территории Нанайского и Амурского районов Хабаровского края в 274 км от Хабаровска и 125 км от Комсомольска-на-Амуре. «Малмыжское» месторождение было открыто в 2006 г., его запасы МПР оцениваются более, чем в 2,4 млрд. т. Они содержат более 8,3 млн. т меди и 3475 т золота. Планируемая производительность горно-обогащительного комбината составит 90 млн. т руды в год с перспективой увеличения [23].

В 2018 г. на основе выполненных исследований и разработанной технологии обогащения специалисты АО «МИ» приступили к подготовке проектной документации на строительство ОФ для переработки МПР Малмыжского месторождения. Используемое в проекте оборудование на данный момент является самым современным и высокопроизводительным в мире. «Малмыжский» ГОК после завершения проектирования и строительства будет крупнейшим предприятием по объему переработки на территории России, стран СНГ и одним из крупнейших в мире.

Параллельно со строительством «Малмыжского» ГОК в России на старте находится мегапроект освоения «Баимской рудной зоны». «Баимская медно-порфировая площадь» (или «Баимка») в Билибинском районе Чукотки – богатейшая в мире по запасам: её ресурсы оцениваются в 23 млн. т меди и 2 тыс. т золота. На территории рудной зоны расположены 13 месторождений. Запасы самого перспективного из них – «Песчанки» – составляют (по классификации JORC): 9,5 млн. т меди и 513 т золота. Это месторождение было открыто в 1972 году, до 1985-го велись активные поисковые работы. Именно здесь планируется построить «Баимский» ГОК, создание которого включено в Стратегию социально-экономического развития Дальнего Востока и Байкальского региона до 2025 года. Он будет запущен к 2026 г., выйдет на проектную мощность к 2028-му и станет основой нового промышленного кластера. К этому времени ГОК должен производить 250 тыс. т меди и 12,4 т золота в год. После того, как освоение «Баимской рудной зоны» выйдет на полную мощность, общие объёмы добычи меди в России увеличатся на 20 % [27].

Таким образом, наряду с дерзкими стратегическими планами на развитие цветной металлургии в России, заканчиваются времена легкодобываемой меди на Урале, берущие свое начало с XVIII века. Наступает период для освоения сложных месторождений, бедных по содержанию металла. Вполне очевидно, что в XXI веке Cu-Mo-Au-порфировые месторождения будут важнейшими источниками цветных металлов в России. В такой ситуации внедрение инновационных технологий обогащения и новых реагентных режимов при флотации МПР позволят не только продлить «медный век» Урала, но и открывают реальные возможности для рентабельного вовлечения в переработку бедных и сложных золото-медных руд в самых отдалённых районах России.

## **ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ РУД**

Основная проблема флотации золото-содержащих МПР заключается в многообразии модификаций пирита от крупнозернистой структуры до тонкодисперсного и коллоидного. Многие модификации пирита при флотации бутиловым ксантогенатом (БК) активно флотируются, как и сульфиды меди, что создает значительные трудности в разделении этих минералов и в получении коллективного концентрата цветных и драгоценных металлов.

Характерные физические и химические свойства МПР, их достаточно высокая крепость, низкое содержание основного металла и ряд других особенностей требуют применения новейших технологий добычи, обогащения и последующей переработки.

Этот процесс подразумевает ведение эффективной добычи порфировых руд с максимальным извлечением полезного компонента, а также поиск новых способов дробления и измельчения руд, создание новых технологий обогащения бедных по основному компоненту МПР, содержащих в значительных количествах смешанные типы руд.

Химико-минералогические и структурно-механические особенности МПР (низкое содержание ценных компонентов, высокая крепость руды и др.), предопределяют довольно высокий уровень потерь извлекаемых компонентов (Cu, Au, Mo, Ag) с отвальными хвостами обогащения, низкую комплексность переработки руды и применение специфичных дорогостоящих флотореагентов, в том числе – монопольного производства западных фирм. Для предприятий России, учитывая текущую геополитическую ситуацию (уход с российского рынка западных компаний), дополнительно остро стоит вопрос импортозамещения – полной замены флотореагентов США, Германии, Финляндии и др. на реагенты отечественного производства, не уступающие по своим характеристикам лучшим зарубежным аналогам.

В частности, для АГМК снижение безвозвратных потерь цветных, драгоценных и редких металлов с отвальными хвостами обогатительных фабрик является значительным потенциальным резервом повышения эффективности работы комбината, что приобретает особую значимость в связи с планируемым вовлечением в переработку бедной МПР месторождений «Ёшлик-1» и «Ёшлик-11» [18-20].

**ИННОВАЦИОННЫЕ ФЛОТОРЕАГЕНТЫ  
«КВАЛИТЕТ» – ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ ФЛОТАЦИОННОГО  
ОБОГАЩЕНИЯ СЛОЖНЫХ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РУД ЦВЕТНЫХ,  
РЕДКИХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**  
[7,29]

Согласно укрупнённым оценкам, АГМК, несмотря на большой объём проводимых работ по совершенствованию процессов обогащения, ежегодно теряет с отвальными хвостами МОФ-1,2: 25-30 тыс. т меди, 420-450 т молибдена и 4-5 т золота. При текущих мировых ценах на металлы это эквивалентно потере комбинатом ~500-600 млн. USD. После планируемого расширения АГМК абсолютные потери металлов и финансовые потери соответственно возрастут в 4-4,5 раза.

По данным [28], при содержании в МПР «Ёшлик-1» 0,34 % Cu и 0,3 г/т Au извлечение этих металлов в коллективный Cu-Mo-концентрат составляют только ~81 % Cu и ~54 % Au.

Аналогичные проблемы характерны и для технологий обогащения МПР месторождений России. Более того, при разработке уральских МПР изначально трудно рассчитывать на приемлемое (для попутного извлечения) содержание золота, серебра, молибдена и других ценных металлов. А значит, извлечение сопутствующих металлов в перспективе может стать дополнительным свидетельством эффективности проекта и внедряемых технологий. Среднее содержание молибдена в руде «Михеевского» месторождения составляет 30 г/т; золота – 0,14 г/т; серебра – 1,23 г/т. Руда «Томинского» месторождения содержит только 0,06-0,09 г/т Au и ~0,5-0,9 г/т Ag. При таких низких концентрациях эти металлы в России (и в мире) до последнего времени, как правило, не извлекали [8,22,23].

**Поэтому разработка инновационных технологий, обеспечивающих сокращение потерь ценных компонентов, прежде всего, – меди и золота – с отвальными хвостами обогатительного производства, на сегодняшний день является ключевым направлением совершенствования производственных комплексов по переработке МПР. При этом одним из ведущих направлений снижения потерь ценных компонентов с отвальными хвостами в цикле обогащения МПР является использование при флотации селективных флотореагентов-собирателей нового поколения и их целевых комбинаций, обеспечивающих синергетический эффект. Современные флотореагенты также открывают новые возможности и перспективы для рентабельного извлечения редких и драгоценных металлов (Mo, Ag, Pt, Pd, Re, In и др.), содержащихся в МПР в запредельно низких концентрациях.**

Флотация остаётся наиболее эффективным технологическим процессом разделения минералов тонковкрапленных руд цветных, редких и драгоценных металлов. Вовлечение в переработку больших объёмов труднообогатимого сырья требует применения новых технологических приемов и реагентных режимов [30,31]. Неравномерная крапленность; тонкое взаимопрораствание рудных минералов между собой и с породными минералами; неблагоприятное соотношение разделяемых минералов, которое проявляется в значительной массовой доле пирита в золотосодержащих МПР различных месторождений (достигает 80-90 % от суммы сульфидных минералов) – все эти факторы значительно затрудняют получение высоких технологических показателей обогащения. Близкие флотационные свойства сульфидных минералов цветных металлов и пирита являются одной из основных причин, осложняющих селективную флотацию разделяемых минералов [8,32].

Выше отмечалось, что одна из основных проблем флотации золотосодержащих МПР заключается в многообразии модификаций пирита от крупнозернистой структуры до тонкодисперсного и коллоидного. Многие модификации пирита при флотации бутиловым ксантогенатом (БК) активно флотируются, как и сульфиды меди, что создает значительные трудности в разделении этих минералов и в получении качественного коллективного концентрата цветных и драгоценных металлов.

Контрастность поверхностных свойств минералов, обладающих близкими технологическими свойствами, может быть повышена за счёт разработки и использования селективных реагентных режимов. Повышение селективности реагентных режимов при флотации сульфидных минералов достигается, прежде всего, за счет использования в качестве собирателей композиционных реагентов или комбинации собирателей [23,25,30].

Несмотря на многочисленные предложения образцов композиций собирателей от разных производителей флотационных реагентов на практике при флотации золотосодержащих МПР, главным образом, используется БК, что затрудняет достижения

требуемых технологических показателей при переработке указанных руд.

Специалисты научно-производственного предприятия «КВАЛИТЕТ» (ООО «НПП КВАЛИТЕТ»; «КВАЛИТЕТ») совместно с АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ» разработали и освоили в производственном масштабе линейки композиционных флотореагентов-собираателей на основе сочетания собирателей разных классов, обеспечивающих высокую селективность реагентных режимов флотации<sup>1</sup>. Ими же были сформулированы, научно-обоснованы и отработаны на практике общие принципы выбора различных комбинаций реагентов-собираателей, использование которых обеспечило достижение значительного синергетического эффекта.

Например, применение реагента ДП-4 в сочетании с БК на серосульфидной флотации (Надеждинский металлургический завод, Заполярный филиал «Норникеля») обеспечило прирост извлечения металлов платиновой группы (МПГ) в серосульфидный концентрат на **8-11** % абс. На Талнахской обогатительной фабрике, при обогащении шихты богаты и медистых медно-никелевых руд применение ДП-4 в сочетании с БК и диалкилдифитофосфатом (НБА) повысило извлечение МПГ на **3-5** % абс., а на Норильской обогатительной фабрике при флотации вкрапленных медно-никелевых руд аналогичная комбинация реагентов-собираателей обеспечила прирост извлечения МПГ на **8-11** % абс. по сравнению с базовым реагентным режимом. Все указанные реагентные режимы промышленно используются в Норильске уже более четверти века.

С февраля 2021 г. композиционный собиратель М-ТФ-421 производства «КВАЛИТЕТ» используется в производстве ООО «ГРК «Быстринское» («Норникель») при флотационном обогащении скарновой золотосодержащей медно-магнетитовой руды. Комбинат запущен 30 октября 2017 г. Проектная производительность – 10 млн. т/г. При тестировании 13 реагентов аналогичного действия, включая лучшие зарубежные аналоги, с М-ТФ-421 был получен самый высокий результат. По данным промышленных испытаний замена проектного реагента (DSP-017 компании «Orica») на М-ТФ-421 обеспечила прирост извлечения металлов в концентрат, % абс.: меди – **2,1**; золота – **6,8**.

<sup>1</sup> Создание общих принципов применения сочетаний реагентов-собираателей различных классов принадлежит учёным институтов «ГИНЦВЕТМЕТ» и «МЕХАНОБР».

Содержание меди в Cu-концентрате сохранилось на стандартном уровне – **26,9** %.

**Многолетний положительный опыт сотрудничества компании «Квалитет» с ведущими мировыми производителями цветных и драгоценных металлов позволил создать линейку эффективных флотореагентов с заданными технологическими свойствами для широкого спектра руд и техногенных продуктов (шлаков, хвостов, промпродуктов).**

В настоящее время в товарном портфеле «КВАЛИТЕТ» широкий спектр уникальных химических продуктов, соответствующих мировым стандартам.

На основе общих принципов выбора композиционных реагентов-собираателей и селективно действующих сочетаний реагентов, а также исходя из многолетней положительной практики применения комбинированных реагентных режимов флотации с использованием реагентов-собираателей «КВАЛИТЕТ» на предприятиях «Норникеля», «КВАЛИТЕТом» были разработаны, протестированы и промышленно испытаны усовершенствованные режима флотации для технологий обогащения различных золото-содержащих МПР на предприятиях России и Узбекистана.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ НА ОСНОВЕ РЕАГЕНТОВ «КВАЛИТЕТ» ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ ЗОЛОТО-МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ РУД**

**1 АО «Алмалыкский ГМК», Узбекистан**

### **1.1 Результаты лабораторных экспериментов**

Медно-молибденовые руды «Кальмакыра», перерабатываемые на МОФ-1 АГМК, относятся к первичным сульфидным рудам. Основные рудные минералы представлены пиритом (2,1-4,1 %), халькопиритом (0,7-1,3 %), магнетитом, гематитом, молибденитом, самородным золотом, серебром и др. Схема переработки медно-молибденовых руд на МОФ предусматривает измельчение до 60 % класса минус 71 мкм с последующей флотацией минералов меди, молибдена и драгоценных металлов в щелочной среде, создаваемой известью (рН 10,5-11,5 ед.) для подавления пирита. Концентрат I-й перечистки доизмельчают для раскрытия минеральных сростков с подачей извести до остаточной концентрации свободного оксида кальция (CaO) 400-600 мг/дм<sup>3</sup> и перечищают с целью получения медного концентрата, содержащего не менее 16,0 % меди.



Рисунок 4 – Лаборатория ООФ АО «Алматынский ГМК».

При этом уместно отметить, что для флотации молибденита и драгоценных металлов оптимальное значение pH составляет не более 7,5-8,0 ед. Фактический удельный расход извести на МОФ составляет 2500-2700 г/т руды. Основным недостатком существующей схемы является то, что при высокой щелочности, создаваемой известью для депрессии пирита, снижается флотоактивность минералов цветных металлов (особенно – молибденита) и драгоценных металлов [34].

В АГМК развёрнута кампания по поиску новых эффективных флотореагентов с планами последующего строительства собственного предприятия (локализации) по их производству на промплощадке комбината с целью сокращения (исключения) необходимости импортных поставок. В рамках этого стратегического проекта руководством комбината были организованы испытания реагентов-собирателей производства «КВАЛИТЕТ» при флотации МПР («Кальмакыра» и «Ёшлик-1») и техногенных продуктов АГМК.

На 1-м этапе испытания включали оценку эффективности флотореагентов-собирателей производства «КВАЛИТЕТ» при флотации основных сырьевых продуктов АГМК. Использованы представительные образцы руд: текущей добычи «Кальмакырского» ме-

сторождения и перспективной добычи месторождения «Ёшлик-1».

Тестировали 6 образцов флотореагентов-собирателей «КВАЛИТЕТ», в том числе: ССМ, ДП-4, М-ТФ-321, М-ТФ-421, НСК-20, АФИ-4Г10К.

Испытания проведены в лаборатории опытной обогатительной фабрики (ООФ) АГМК.

### **Флотационный эксперимент по испытанию реагентов «КВАЛИТЕТ».**

Методика лабораторных исследований флотации предусматривала проведение опытов в открытом и замкнутом циклах. Опыты проводили по схеме, включающей основную и контрольную флотации. Каждая серия экспериментов включала проведение базового опыта в оптимальных условиях с использованием стандартного реагентного режима флотации. В первой серии опытов с реагентами «КВАЛИТЕТ» варьировали их удельные расходы, соотношения и точки подачи, подбирая эффективный режим. При этом ориентировались на распределение меди по продуктам флотации. Во второй серии опытов дополнительно рассматривали распределение молибдена и золота. Использовали лабораторные флотомашинки двух типоразмеров: 3 дм<sup>3</sup> (для первоначальной оценки распределения меди) и 8 дм<sup>3</sup> (для оценки распределения меди, молибдена, золота и серебра).

Испытания реагентов «КВАЛИТЕТ» как в серии открытых, так и в замкнутых опытах, показали положительный результат.

В открытых опытах применение реагентов-собирателей «Квалитет» при флотации руд «Кальмакыра» и «Ёшлик-1» обеспечило прирост извлечения меди, молибдена и золота в коллективный концентрат в среднем от 1,5 до 5 % абс. (каждого металла). Наиболее высокие результаты получены при использовании комбинации 3-х реагентов-собирателей: БК, АФИ-4Г10К и ДП-4. Обнадёживающие результаты также получены в опытах с применением БК и М-ТФ-421.

Эксперименты, проведённые по схеме замкнутого цикла, подтвердили эффективность применения реагентов «КВАЛИТЕТ». Согласно полученным данным, при использовании реагента АФИ-4Г10К (20 г/т) в сочетании с ДП-4 (10 г/т) прирост извлечения золота и серебра в коллективный концентрат составил 4,7 % абс. по сравнению с аналогичными показателями опытов, проведённых в стандартном реагентном режиме. При этом качество коллективного концентрата оставалось на уровне базового (20,55 % Cu; 21,5 г/т Au).





Рисунок 5 – Полупромышленная установка ООФ АО «Алмалыкский ГМК».

Применение реагента М-ТФ-421 (30 г/т) также обеспечило заметный прирост извлечения драгоценных металлов в коллективный реагентный режимом: золота ~ на 6 % абс.; серебра ~ на 7,5 % абс. Однако при этом произошло некоторое снижение качества коллективного концентрата (18,3 % Cu; 18,0 % Au) в сравнении со стандартным реагентным режимом.

Установлено, что использование реагентов «Квалитет», наряду с увеличением извлечения меди, молибдена и золота в целевые концентраты, одновременно улучшают кинетику процесса флотации (повышают производительность передела), позволяют исключить использование менее эффективных реагентов-аналогов. Также отмечена возможность значительного снижения удельного расхода БК, веретённого масла и вспенивателя Т-92 без ухудшения показателей флотации.

Полученные результаты лабораторных исследований позволили рекомендовать проведение полупромышленных испытаний (ППИ) реагентов «КВАЛИТЕТ» на установке ООФ АГМК. Для испытаний на руде месторождения «Кальмакыр» была рекомендована проверка 2-х вариантов реагентного режима: комбинация АФИ-4Г10К и ДП-4 в сочетании с БК и сочетание БК с М-ТФ-421.

## Результаты полупромышленных испытаний<sup>2</sup>

В июне-июле 2021 г. на опытной обогатительной фабрике (ООФ) АГМК были проведены полупромышленные испытания (ППИ) усовершенствованных реагентных режимов флотационного обогащения руды «Кальмакыра» на основе реагентов-собираателей «КВАЛИТЕТ».

Испытания реагентов проводили в непрерывном режиме по схеме, обогащения включающей: 2-х стадийное измельчение и классификацию исходной руды до получения 70 % класса минус 71 мкм; основную и контрольную флотации с получением концентратов основной, контрольной флотации и хвостов; I-ю перерешивку концентрата основной флотации; доизмельчение концентрата I-й перерешивки до 95 % класса минус 71 мкм; II-ю перерешивку доизмельчённого концентрата I-й перерешивки с получением готового медно-молибденового концентрата.

Реагенты «КВАЛИТЕТ» использовали в сочетании с БК, варьируя соотношение собирателей и их общий расход. Оценивали технологическую эффективность реагентов «Квалитет» в сравнении со стандартным реагентным режимом.

Испытания проходили в 4 этапа: на первом этапе технологию проводили в стандартном режиме (базовый вариант), имитирующем промышленную технологию Медной обогатительной фабрики (МОФ-1) АГМК; на 2-4-м этапах использовали реагенты «КВАЛИТЕТ» в сочетании с БК.

Проведённые этапы ППИ убедительно подтвердили более высокую технологическую эффективность всех испытанных реагентов «КВАЛИТЕТ» для МПР месторождения «Кальмакыр» по сравнению со стандартными реагентами.

Лучшие показатели получены при использовании комбинации АФИ-4Г10К и ДП-4. Данный реагентный режим флотации в сопоставимых условиях увеличил извлечение в коллективный концентрат: меди – на **1,62** % абс.; золота – на **1,92** % абс. по сравнению со стандартным режимом. При этом получен концентрат 2-й перерешивки, содержащий 16,6 % меди и 14,1 г/т золота (против 16,0 % меди и 13,9 г/т золота в стандартном режиме).

2 В организации и проведении лабораторных, укрупнённо-лабораторных и полупромышленных испытаний реагентов «КВАЛИТЕТ» активно участвовали следующие сотрудники АГМК: **А.М. Сайназаров**, Г.В. Иванова, Н.А. Багрянский, О.В. Проскуракова, Н.Г. Соломко, Н.Т. Жук.



Рисунок 6 – Медная обогатительная фабрика № 1 АО «Алмалыкский ГМК». Передел флотации руды месторождений «Кальмакыр» и «Сары-Чеку».

Извлечение молибдена и серебра в концентрат 2-й перемычки сохранилось примерно на одном уровне с аналогичными показателями, полученными в стандартном режиме. Применение реагентов «КВАЛИТЕТ» (АФИ – 20 г/т и ДП-4 в виде 30 %-го раствора – 16 г/т) позволило полностью исключить использование менее эффективных стандартных реагентов-собирателей – АЭРО 442 F, веретённого масла и карбамида.

Использование М-ТФ-421 в сочетании с БК также обеспечило более высокие показатели по сравнению со стандартным реагентным режимом: прирост извлечения меди составил – **1,47 %** абс.; золота – **0,94 %** абс. При этом был получен более качественный коллективный концентрат, содержащий 17,44 % Cu.

На основе данных ППИ выполнен расчёт ожидаемого экономического эффекта от использования комбинации реагентов «КВАЛИТЕТ» (АФИ-4Г10К + ДП-4) в сочетании с БК при флотации МПР на МОФ-1,2 АГМК (расчётный объём переработки руды – 45 млн. т в год; приняты цены 2021 г.). Согласно полученным результатам, годовой экономический эффект составляет **31 млн. USD**, что свидетельствует о высокой экономической эффективности применения реагентов «КВАЛИТЕТ».

Положительные результаты лабораторных, укрупнённо-лабораторных и полупромышленных испытаний комбинации реагентов АФИ-4Г10К + ДП-4 в сочетании с БК, проведённые в ООФ, явились основанием для перехода к следующему этапу – проведению опытно-промышленных испытаний (ОПИ) разработанного реагентного режима флотации на МОФ-1 АГМК.

## **1.2 Результаты опытно-промышленных испытаний комбинации реагентов-собирателей АФИ-4Г10К и ДП-4 производства «КВАЛИТЕТ»3**

Опытно-промышленные испытания реагентного режима флотации с применением комбинации собирателей АФИ-4Г10К и ДП-4 в сочетании с БК проводили на 3-й моносекции (м/с) МОФ-1 АГМК при средней производительности 720 т/час.

В качестве базовых показателей принимали результаты параллельной работы

3 Неоценимый вклад в организацию, подготовку и проведение промышленных испытаний внесли руководители и технический персонал АГМК, в том числе: А.М. Сайназаров, Н.Г. Соломко, У.А. Парпибоев, Нишанов Д.У., Исмаев О.Ю., Саппарова Э.Р. и др.

4-й м/с МОФ-1, на которой использовались стандартные реагенты-собиратели. Аппаратурная оснастка, технологическая схема и исходная рудная шихта 4-й м/с были идентичны 3-й м/с.

Собиратель АФИ-4Г10К совместим с БК, что обеспечило возможность приготовления общего раствора этих реагентов с целью совместной подачи их смеси при заданном соотношении с помощью одного дозирующего устройства. «Стартовое» соотношение **АФИ-4Г10К**: БК поддерживали исходя из рекомендаций на основе оптимальных параметров ППИ в ООФ.

Результаты ОПИ флотореагентов-собирающих «КВАЛИТЕТ» (комбинации АФИ-4Г10К + ДП-4), полученные на 3-й м/с МОФ-1, подтвердили более высокую технологическую эффективность этих реагентов по сравнению со стандартными реагентами, используемыми при флотации на МОФ-1 АГМК. Сравнительные результаты ОПИ, сформированные в зачётный период работы 3-й м/с МОФ-1, полностью корреспондируются с ранее полученными результатами ППИ на ООФ АГМК: извлечение меди и золота в конечный концентрат (2-й перемывочной флотации) на 3-й м/с на **1,99 % абс.** и **3,06 % абс.**, соответственно, выше по сравнению с аналогичными показателями, 4-й м/с (стандартные реагенты). В периоды устойчивой работы флотации содержание меди в конечном концентрате, получаемом на 3-й м/с, составляло 16,0-17,6 %, что соответствует стандарту АГМК ( $\geq 16 \% \text{Cu}$ ).

Результаты ОПИ комбинации реагентов-собирающих «КВАЛИТЕТ» (АФИ-4Г10К и ДП-4) на МОФ-1 признаны Производственно-техническим Советом (ПТС) АГМК положительными. Принято решение о подготовке к промышленному внедрению указанных реагентов на АГМК. С целью оценки влияния нового реагентного режима на показатели селективности медно-молибденового концентрата и подтверждения результатов ОПИ, полученных на 3-й м/с МОФ-1, ПТС АГМК решил провести продолжительные (не менее 3-х месяцев) полномасштабные промышленные испытания реагентов «КВАЛИТЕТ» на всех 6-и м/с МОФ-1. При этом Отдел локализации АГМК опережающе приступил к проработке вопросов, касающихся возможности производства реагентов АФИ-4Г10К и ДП-4 из ингредиентов «КВАЛИТЕТ» на территории г. Алмалык с целью дальнейшего сотрудничества и создания совместного предприятия.

## **2 АО «Томинский ГОК» РМК, Россия**

Исходя из особенностей состава МПР «Томинского» месторождения, где основную ценность в руде ( $\geq 90 \%$ ) составляет медь, а также принимая во внимание высокие требования к качеству медного концентрата ( $\geq 25 \% \text{Cu}$ ), «КВАЛИТЕТом» в качестве перспективных реагентов-собирающих для ТГОК была рекомендована группа реагентов на основе модифицированных аэрофлотов (ТАФ-7ж, НБА) и композиционные собиратели (М-ТФ-421, АФИ-4Г10К, НСК-20).

На первом этапе в лабораторных условиях и опытно-промышленном масштабе на ОФ ТГОК проверили собиратель М-ТФ-421 (показавший свою высокую эффективность в промышленных условиях на ООО «ГРК «Быстринское» и в испытаниях флотации МПР на АГМК) взамен используемых аналогов – Aerophine 3418Аи ВК-901В.

В лабораторных условиях качественно-количественные технологические показатели по меди, полученные с реагентами М-ТФ-421 и Aerophine 3418А, имели близкие значения. Результаты с ВК-901В уступают этим реагентам.

Два этапа ОПИ, проведённых в 2022 г. на ОФ ТГОК, подтвердили технологическую эффективность собирателя М-ТФ-421. В настоящее время решается вопрос о полной замене реагента Aerophine 3418А на собиратель М-ТФ-421 производства «КВАЛИТЕТ». Наряду с этим параллельно проводятся исследования реагентов-собирающих «КВАЛИТЕТ» в лаборатории МГОК для оценки их эффективности при флотации МПР «Михеевского» месторождения на ОФ МГОК и ООО «Инвестразвитие».

Все стадии испытаний новых реагентных режимов, начиная с лабораторных исследований реагентов и заканчивая их промышленными испытаниями, проходят с участием специалистов «КВАЛИТЕТ». Они осуществляют методическое и научное сопровождение процессов флотации, включая: предоставление информации о способах приготовления и использования флотореагентов, участие в разработке схемы подачи реагентов, подготовку программы испытаний, корректировку реагентных режимов флотации, обсуждении результатов и подготовке отчётов.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Медно-порфиновые месторождения относятся к числу главных сырьевых источников меди, молибдена, а также важных источников золота, серебра и ряда сопутствующих элементов – редких, драгоценных и рассеянных. По общемировым запасам меди они да-

леко опережают другие типы месторождений этого металла.

Месторождения медно-порфировых руд (МПР) характеризуются низким содержанием полезных компонентов, но гигантскими их запасами. В последнее время такие месторождения приобретают всё большую роль, зачастую определяя экономическое и социальное развитие целых регионов и стран.

В странах с развитой медной промышленностью, включая Россию и Узбекистан, создаются крупномасштабные «долгостроители горной индустрии», которые будут десятилетиями перерабатывать громадные объёмы МПР на основе открытых гигантских запасов золотосодержащих медно-порфировых месторождений.

Одной из ключевых проблем при переработке МПР является высокий уровень безвозвратных потерь меди, молибдена, золота и серебра с отвальными хвостами обогащения руд. Необходимость снижения потерь металлов приобретает особую остроту в связи с планируемым вовлечением в переработку более бедных МПР новых перспективных месторождений.

Ведущим направлением снижения потерь ценных компонентов с отвальными хвостами обогащения является использование при флотации эффективных флотореагентов-собираателей нового поколения, способствующих росту целевого извлечения металлов в конечный концентрат.

Многолетний положительный опыт сотрудничества компании «КВАЛИТЕТ» (Россия) с ведущими мировыми производителями цветных и драгоценных металлов позволил создать линейки эффективных флотореаген-

тов-собираателей с заданными технологическими свойствами, в том числе обеспечивающих улучшение показателей флотации МПР.

Комбинируя сочетания и соотношение ингредиентов в композиционных флотореагентах, специалистам «КВАЛИТЕТ» удалось подобрать составы, оптимальные для условий флотационного обогащения различных руд, в том числе – труднообогащаемых.

Выпускаемые компанией «КВАЛИТЕТ» флотореагенты-собираатели, комбинации и композиции на их основе открывают новые возможности для вовлечения в переработку сложных полиметаллических МПР, обеспечивают надёжную рентабельную работу современных процессов флотационного обогащения бедных руд и техногенных продуктов, создают условия для проведения крупных стратегических преобразований в обогатительно-металлургических производственных комплексах.

К настоящему времени успешно завершены промышленные испытания реагентов «КВАЛИТЕТ» при флотации МПР на 2-х крупнейших комбинатах: на МОФ-1 АО «Алмалыкский ГК» (комбинация АФИ-4Г10К и ДП-4 с БК) и на ОФ АО «Томинский ГОК» (композиционный собиратель М-ТФ-421). Ведётся подготовка к их промышленному внедрению.

Продолжаются исследования реагентов «КВАЛИТЕТ» при флотации руд целого ряда других перспективных медно-порфировых месторождений России и Узбекистана.

Создаваемые «КВАЛИТЕТ» флотореагенты успешно конкурируют с лучшими зарубежными аналогами, а в отдельных случаях опережают их по целому ряду ключевых показателей.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Набойченко С.С. **Этапы создания и перспективы развития производства меди на Урале.** – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://metalspace.ru/production-science/history/1548-ehrapy-sozdaniya-i-perspektivy-razvitiya-proizvodstva-medi-na-urale.html> (06.02.2017). – 29.07.2022.
- 2 **Медная промышленность.** – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://рустрана.пф/article.php?nid=33631>. (11.10.2007). – 29.07.2022.
- 3 Основные тенденции на рынке меди / Обзор рынка металлов. – Медь (Cu). – Годовой отчёт ПАО «ГМК «Норильский никель» за 2020 год. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ar2020.nornickel.ru/commodity-market-overview/copper>. – 28.07.2022.
- 4 Гулгуу Б., Кузьмин Ю.В. Цена на медь как индикатор развития мировой экономики // Известия Иркутской государственной экономической академии. – 2015. – Т. 25. - № 4. – С. 700-707.
- 5 Медь. Прогноз мирового предложения и спроса меди. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_144190/b7650296d1989f6d61cc9ae340218b53f1a3bb43/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144190/b7650296d1989f6d61cc9ae340218b53f1a3bb43/). – 28.07.2022.
- 6 Рынок меди / Аналитический обзор. – АО «Уральская горно-металлургическая компания. Аналитическое управление. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://ugmk.com/upload/medialibrary/db0/UMMC\\_Key-markets-review\\_H1\\_2020.pdf](https://ugmk.com/upload/medialibrary/db0/UMMC_Key-markets-review_H1_2020.pdf). – 28.07.2022.

- 7 Храмова И.Н., Меджибовский А.С., Цымбал А.С. и др. Применение реагентов-собирающих производств ООО «НПП КВАЛИТЕТ» в современных процессах флотационного обогащения сульфидных руд цветных и драгоценных металлов / Сборник докладов XI-го Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы 2019». – 16-18 сентября 2019 г. - Красноярск, - С. 754-766.
- 8 Кузнецова И.А., Максимов И.И. Разработка технологии обогащения медно-порфировых руд Томинского месторождения // Обогащение руд. – 2021. - № 2. – С. 9-14.
- 9 Серавкин И.Б., Минибаева К.Р., Родичева З.И. Медно-порфировое оруднение Южного Урала (Обзор) // Институт геологии Уфимского научного центра РАН. - Геологический сборник № 9. Юбилейный выпуск. – Уфа: 2011. – С. 186-200.
- 10 Дудкин Н.В. Медно-порфировое месторождение Бингхем-Каньон (США) – гигант и долгожитель. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mineral.ru/AToromocho%20-%20analytics/worldevents/128/263/index.html>. – 28.07.2022.
- 11 Буханова Д.С. Типоморфные характеристики меднопорфирового оруденения // Материалы X региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле». - Петропавловск-Камчатский. - 2012. - С. 5-18.
- 12 Буханова Д.С., Кутырев А.В., Сидоров Е.Г. и др. Первая находка минералов платиновой группы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край, Россия // Записки Российского минералогического общества. - 2020. - Т. 149. - № 2. - С. 12-21.
- 13 Буханова Д.С., Чубаров В.М. Редкоземельные минералы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения (Хабаровский край) // Записки Российского минералогического общества. – Т. 148. - № 1. - 2019. - С. 54-64.
- 14 Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А. и др. Закономерности размещения и условия образования Cu-Au-порфировых месторождений Северо-Востока России // Геология рудных месторождений. - 2006. - Т. 48. - № 6. - С. 512-539.
- 15 Авладов И., Салиев Т. Развитие геологии и запасов сырья, перспективы их вовлечения в производство АО «Алмалыкский ГМК»// Экономический вестник Узбекистана (Аналитический журнал). – 2022. - № 2. – С. 72-75.
- 16 Кривцов А.И. Геологические основы прогнозирования и поисков медно-порфировых месторождений. – М.: Недра, 1983. – 256 с.
- 17 Кривцов А.И., Мигачев И.Ф., Попов В.С. Медно-порфировые месторождения мира. – М.: Недра, 1986. – 236 с.
- 18 Хурсанов А.Х. Алмалыкскому горно-металлургическому комбинату – 70! // Горный вестник Узбекистана. – 2019. - № 4 (79). – С. 4-5.
- 19 В Узбекистане будет создан кластер медной промышленности. Это позволит увеличить производство меди более чем в два раза. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа:<https://podrobno.uz/cat/economic/v-uzbekistane-budet-sozdan-klaster-mednoy-promyshlennosti-eto-pozvolit-uvelichit-proizvodstvo-medi-b/> (29.06.2021). – 05.08.2022.
- 20 Хурсанов А.Х. Лидер цветной металлургии в СНГ // Экономический вестник Узбекистана (Аналитический журнал). – 2022. - № 2. – С. 66-71.
- 21 Алтушкин И.А., Левин В.В., Гордеев А.И. и др. Особенности освоения Томинского и Михеевского медно-рудных месторождений Южного Урала // Цветные металлы. – 2019. - № 7. – С. 21-28.
- 22 Десяткин А.С., Гайсина Л.Г. Современные тенденции и проблемы освоения медно-порфировых месторождений Российской Федерации. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ecovestnik.ru/index.php/2013-07-07-02-13-50/nashi-publikacii/2862-sovremennye-tendentsii-i-problemy-osvoeniya-medno-porfirovykh-mestorozhdenij-rossijskoj-federatsii> (06.07.2018). – 05.08.2022.
- 23 Белов А.С., Шендерович А.М. Опыт проектирования крупнейших в России предприятий по добыче и обогащению медных руд // Обогащение руд. – 2021. - № 6. – С. 48-52.
- 24 Nagaraj D. R., Farinato R. S. Major innovations in the evolution of flotation reagents // Mineral processing and extractive metallurgy: 100 years of innovation. Englewood, CO: SME, - 2014. - P. 159-175
- 25 Асончик К.М., Аксенова Г.Я., Максимов И.И., Тасина Т.И. Исследование различных режимов флотации медно-порфировой руды // Обогащение руд. - 2017. - № 4. - С. 18-21.
- 26 Комогорцев Б.В., Вареничев А.А. Применение селективных реагентов-собирающих в технологиях флотационного обогащения золотосодержащих сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 12. - С. 231-242
- 27 Золото-медное месторождение «Песчанка» // Золотодобыча. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://zolotodb.ru/article/12271>. – 12.08.2022.
- 28 Умарова И.К., Махмарежабов Д.Б., Юлдашев Ш.Х. Изучение особенностей вещественного состава и разработка технологической схемы обогащения медно-порфировых руд месторождения Ёшлик-1 // Обогащение руд. – 2021. - № 5. – С. 10-14.

- 29 Меджибовский А.С., Дементьев А.В., Блиев Э.А., Херсонский М.И. и др. Совершенствование процессов флотационного обогащения руд цветных и драгоценных металлов на основе диалкилдитиофосфатов производства ООО «НПП Квалитет» и их композиций с другими реагентами. - «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» // Материалы международной научно-практической конференции, приуроченной к 90-летию со дня основания института «Уралмеханобр» / УГМК. – Екатеринбург, 06-08 ноября 2019. – С. 250-253.
- 30 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. - 4 изд., перераб. и доп. - М.: Горная книга, 2016. - 595 с.
- 31 Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. - М.: Недра, 1990. - 363 с.
- 32 Седельникова Г.В., Романчук А.И., Богомолов В.А. и др. Сырьевая база, состояние и перспективы переработки медно-порфировых руд за рубежом и в России // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения–2019): материалы международного совещания. Иркутск, 9-14 сентября 2019. С. 275-278.
- 33 Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых. – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». - Москва, 2011. - 51 с.
- 34 Туракулов Ж.Х., Маматкаримов Ж.Р., Парпибоев У.А. и др. Изменения реагентного режима флотации медно-молибденовых руд на медной обогатительной фабрике на примере Алмалыкского горно-металлургического комбината // Международный научный журнал «Молодой ученый». – ноябрь 2019. - № 48 (286). – С. 68-73.

# ADDITIONAL RECOVERY OF VALUABLE COMPONENTS AT TALNAKH CONCENTRATOR

*Lesnikova L.S., Krupnov L.V., Berdyshev S.A., Sisina A.N.*

PJSC "MMS "NORILSK NICKEL", Polar Division, Norilsk, Russia

A new technology for processing of high-grade and cupriferous ores, which has been applied at Talnakh Concentrator since 2016 after modernization and increase in throughput, is based on extensive depression of pyrrhotite – iron sulfide making 25-40% of the ores mixture feed. Finished concentrates of Talnakh Concentrator also contain pyrrhotite: copper concentrate – 10-12%, nickel-pyrrhotite concentrate – 50%. About 2% of pyrrhotite is recovered to copper concentrate, mainly in the form of intergrowths with copper minerals, ~ 25% – to nickel-pyrrhotite concentrate, partly as intergrowths with the main nickel-bearing mineral pentlandite, partly in free grains predominantly of the nickel-bearing modification of pyrrhotite.

According to the new technology, the dump product of Talnakh Concentrator comprises two components: backfill tailings and low-nickel pyrrhotite product. Backfilling tailings are discharged at the head end of the process and consist mainly of host rock (gangue), while low-nickel pyrrhotite product is discarded at the end of the processing and concentrates poor pyrrhotite (free of nickel or containing a small amount of it). The content of pyrrhotite in this product reaches 50-60%, the pyrrhotite recovery is ~ 60%, the rest is gangue released during regrinding of intermediate products.

The ores from Talnakh ore cluster processed at Talnakh Concentrator contain pyrrhotites with significant variations in composition, i.e. besides nickel replacing iron in the crystal lattice, the latter also contains platinum (0.4-0.7 g/t), palladium (0.3-0, 8 g/t), ruthenium (up to 0.2 g/t), rhodium (up to 0.6 g/t), silver (1.3-4.6 g/t) and gold (0.4-0, 5 g/t) as impurities. Moreover, hexagonal pyrrhotite prevails over monoclinic one in the ores of the Norilsk industrial region, making magnetic separation of pyrrhotite ineffective.

In order to ensure comprehensive use of raw materials and to obtain more marketable products, additional beneficiation of low-nickel pyrrhotite product by flotation was proposed with subsequent processing of the concentrate at the hydrometallurgical facility of Nadezhda Metallurgical Plant named after B.I. Kolesnikov. It is noteworthy that this facility was subject to closure since a new process flowsheet of Talnakh Concentrator does not produce pyrrhotite concentrate, which feeds the hydrometallurgical facility, as a separate product.

Researchers of the Production Engineering Support Center selected effective modes of additional beneficiation of low-nickel pyrrhotite dump product based on a combination of a foaming agent and a collector followed by autoclave oxidative leaching of the concentrate. It was proposed to use acid-containing by-product of the Copper Plant metallurgical operations to intensify the leaching process; the required flowrate was defined.

As a result, over three years of industrial application of additional beneficiation of low-nickel pyrrhotite product (Q2 2018 - Q1 2021), about 20 thousand tons of nickel, 7.5 tons of platinum group metals, 6 tons of silver and 200 kg of gold were additionally recovered. The research is underway aiming to improve the process performance.

# ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ТАЛНАХСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКЕ

*Лесникова Л.С., Крупнов Л.В., Бердышев С.А., Сусина А.Н.*

ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Новая технология обогащения богатых и медистых руд, применяемая на Талнахской обогатительной фабрике (ТОФ) с 2016 после ее модернизации и увеличения производительности, основана на глубокой депрессии пирротина – сульфида железа, содержание которого в исходной шихте руд составляет 25-40 %. Готовые концентраты ТОФ также содержат пирротин: медный – 10-12 %, никель-пирротинный – 50 %. В медный концентрат извлекается около 2 % пирротина в основном в виде сростков с медными минералами, в никель-пирротинный ~ 25 %, частично в виде сростков с основным никеленосным минералом пентландитом, частично в виде свободных зерен преимущественно никеленосной модификации пирротина.

Отвальный продукт ТОФ по новой технологии состоит из двух составляющих: породные хвосты и малоникелистый пирротинный продукт. Породные хвосты выводятся в «голове» процесса и состоят преимущественно из компонентов вмещающих пород (пустая порода), тогда как малоникелистый пирротинный продукт выделяется в конце схемы обогащения и концентрирует в себе бедный пирротин (не содержащий никель, либо содержащий незначительное его количество). Содержание пирротина в данном продукте достигает 50-60 %, извлечение пирротина ~ 60 %, остальная часть приходится на пустую породу, высвобожденную в процессе доизмельчения промежуточных продуктов.

Пирротины руд Талнахского рудного узла, перерабатываемых на ТОФ, имеют значительные вариации по составу: помимо замещения железа никелем в кристаллической решетке в ней также имеются примеси платины (0,4-0,7 г/т), палладия (0,3-0,8 г/т), рутения (до 0,2 г/т), родия (до 0,6 г/т), серебра (1,3-4,6 г/т) и золота (0,4-0,5 г/т). При этом в рудах Норильского промышленного района гексагональный пирротин преобладает над моноклинным, что не позволяет эффективно отделять пирротин методами магнитной сепарации.

Для повышения комплексности использования сырья, получения дополнительной товарной продукции, было предложено дообогащать малоникелистый пирротинный продукт методом флотации, полученный концентрат перерабатывать на гидрометаллургическом переделе Надеждинского металлургического завода имени Б.И. Колесникова. Примечательно, что указанный передел подлежал закрытию, так как по новой технологии ТОФ пирротинный концентрат, являющийся сырьем для гидрометаллургии, не выделяется в самостоятельный продукт.

Исследователями Центра инженерного сопровождения производства были подобраны эффективные режимы дообогащения отвального малоникелистого пирротина на основе комбинации вспенивателя и собирателя и процесса последующего автоклавного окислительного выщелачивания концентрата. Для интенсификации процесса выщелачивания предложено применять побочный продукт металлургического производства Медного завода, содержащего кислоту, подобраны необходимые расходы.

В результате за три года промышленного применения процесса дообогащения малоникелистого пирротинного продукта (2 кв. 2018 - 1 кв. 2021 г) дополнительно извлечено около 20 тыс. тонн никеля, 7,5 тонн металлов платиновой группы, 6 тонн серебра и 200 кг золота. Проводятся дальнейшие исследования по повышению эффективности процесса.



# A HIGHLY SELECTIVE METAL–ORGANIC COMPLEX COLLECTOR AND ITS EFFICIENT FLOTATION PROCESS IN VK TUNGSTEN MINE

*Haisheng Han*<sup>1,2,3,4\*</sup>, *Wenjuan Sun*<sup>1 2 3</sup>, *Zhao Wei*<sup>1 2 3</sup>, *Ruolin Wang*<sup>1 2 3</sup>

<sup>1</sup>School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Central South University, Changsha, China

<sup>3</sup>Hunan International Joint Research Center for Efficient and Clean Utilization of Critical Metal Mineral Resources, Central South University, Changsha, China

<sup>4</sup>Technology Research Center of Hunan Province for Comprehensive Utilization of Associated Fluorite and Fluorine Chemical Engineering, Chenzhou,, China

\* Corresponding authors: hanhai5086@csu.edu.cn

**Abstract:** The increasingly low-grade, fine particle size and complex composition of mineral resources require higher efficiency and precision of flotation process. The metal-organic complex collector such as Pb-Benzohydroxamic acids (BHA) with metal ions as functional groups and organic ligands as hydrophobic groups has displayed excellent performance in collecting ability and selectivity. In this paper, the Pb-BHA complex collector was synthesized, and its crystal structure and adsorption mechanism were studied. Efficient and selective separation of VK tungsten mine at normal temperature were achieved by complex flotation process. The pilot test showed that tungsten concentrates with a grade higher than 40% can be stably produced in the complex process, and the recovery rate is higher than 80%. This novel metal-based functional group complex collector and its flotation process provided new approach for the efficient utilization of low-grade mineral resources.

**Keywords:** Tungsten; Flotation reagents; Metal-organic complex; Flotation technology

## 1. Introduction

Scheelite is one of the most significant representatives of mineral resources, which is a major commercial tungsten mineral and associated with various calcium-containing minerals, including fluorite, dolomite, apatite, and calcite<sup>[1-3]</sup>. However, the calcium-containing minerals are semi-soluble, exhibit similar structural and surface properties, and react similarly with various known collector families. The anionic collectors, including fatty acids, hydroxamic acids, dodecyl sulfonates, oleoyl sarcosine, and other anionic surfactants, are the most used collectors in scheelite flotation.

Furthermore, using these anionic surfactants to separate scheelite from calcium minerals is challenging because both of them chemically combine to the  $\text{Ca}^{2+}$  cations on the surfaces of the minerals (Figure 1)<sup>[4, 5]</sup>, resulting in poor flotation selectivity. Therefore, the unavailability of high-selectivity flotation reagents poses a challenge for the efficient separation of scheelite from other calcium minerals during mineral processing<sup>[2, 7]</sup>. In this paper, BHA was combined with Pb(II) to develop a metal–organic complex in which organic linkers bind with metal centers via a metal–ligand coordination interaction. The crystal structure and adsorption mechanism of

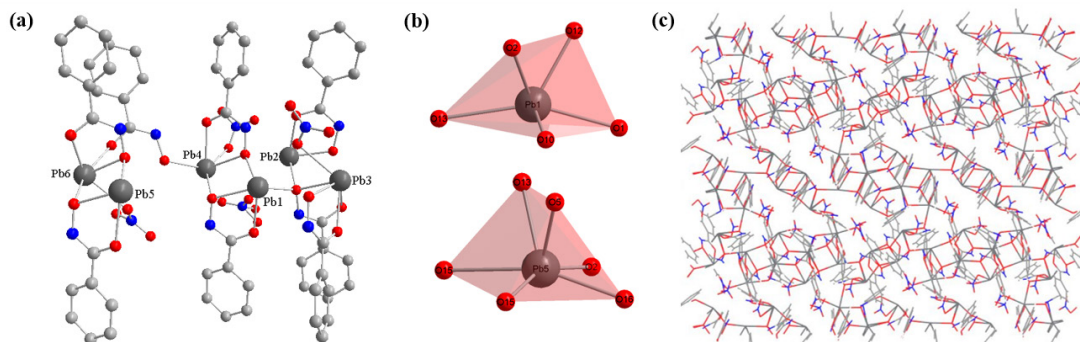


Figure 1. (a) Molecular structure of  $[\text{Pb}_6\text{L}_8(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$  (all the hydrogens have been omitted for clarity). (b) Coordination environment of the Pb1 (top) and Pb5 ions (bottom). (c) 3D extended framework structure of Pb-BHA complex.<sup>[7]</sup>

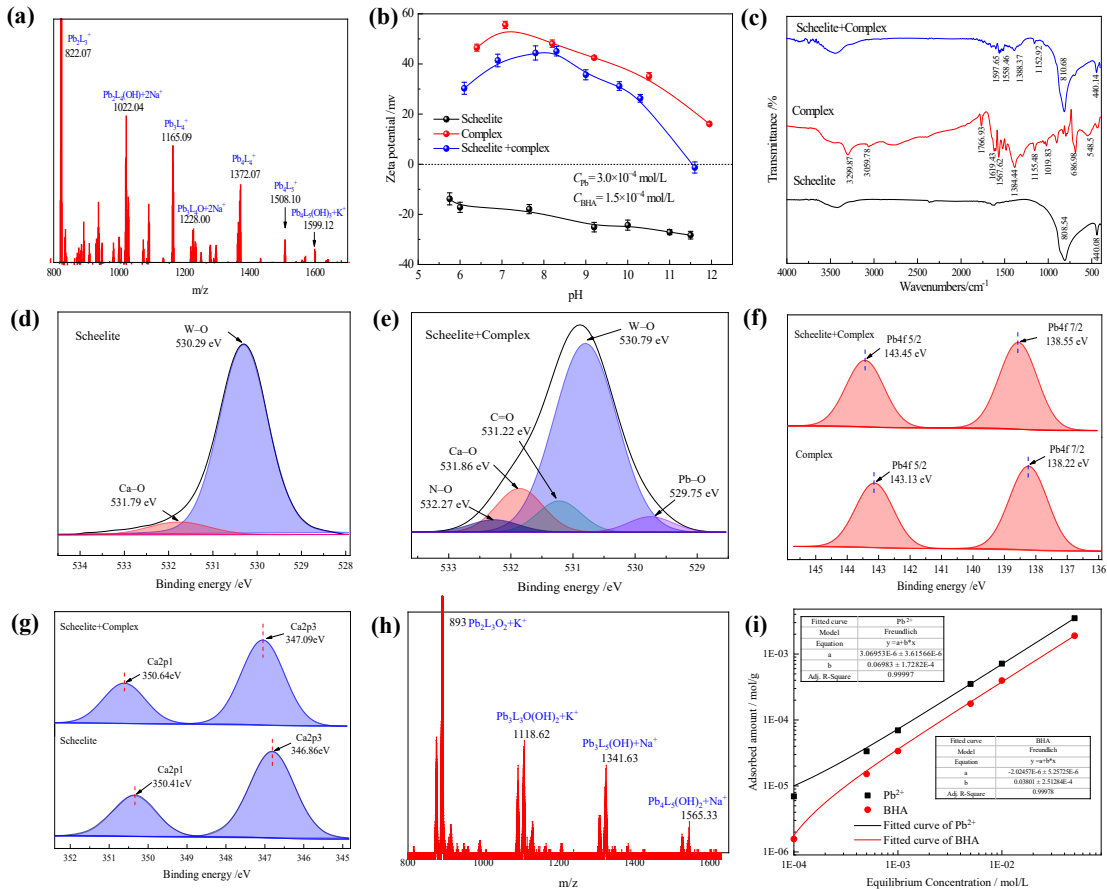


Figure 2. The results of research on adsorption mechanism<sup>[7]</sup>

the complexes were studied by experiments, and a complex flotation process was developed to utilize the Kazakhstan VK tungsten ore at normal temperature, which provides a new idea for the efficient recovery and utilization of low-grade scheelite.

## 2. Findings

### 2.1 Crystal structure analysis and description of the Pb-BHA complex

In the complex's molecular structure, six Pb(II) ions coordinate with eight L ligands and three anions (Figure 1(a)). Therefore, the Pb-BHA complex structure can be expressed as  $[Pb_6L_8(NO_3)_3]NO_3$ , where L represents benzohydroxamic acids anion. Six Pb(II) ion centers can be observed in the complex molecule, and all Pb(II) ions are coordinated with the oxygen atoms. Among these ions, the Pb1, Pb2, Pb3, and Pb6 ions are five-coordinated, whereas the Pb4 and Pb5 ions are six-coordinated. The Pb1, Pb2, and Pb5 ions coordinate with the oxygen atoms of the L ligands, whereas the Pb3, Pb4, and Pb6 ions

coordinate either with the oxygen atoms of the L ligands or . Figure 1(b) shows Pb1 and Pb5 ions formed polyhedrons centered on the Pb ions. The Pb(II) and oxygen atoms in the ligands join the adjacent Pb(II) complex molecules, generating a three-dimensional (3D) extended framework structure, which is a polymer with a repetitive structure (Figure 1(c)).

### 2.2 Adsorption mechanism of Pb-BHA complex collector at the solid-liquid interface

The adsorption behavior of the complex on mineral/water interface was characterized to reveal its flotation mechanism. The Pb-BHA complex existed in the form of a crystal structure fragment  $Pb_4L_5$  complex with a hydroxyl group in alkaline liquid (Figure 2(a)). The adsorption of the complex onto the scheelite surface is a chemical adsorption process aided by electrostatic attraction (Figure 2(b-c)). The functional group of the Pb-BHA complex is a metal group, which binds with the oxygen atoms of scheelite (Figure 2(d-g)). The structure of Pb-BHA complex collector adsorbed on the

complexes were studied by experiments, and a complex flotation process was developed to utilize the Kazakhstan VK tungsten ore at normal temperature, which provides a new idea for the efficient recovery and utilization of low-grade scheelite.

## 2. Findings

### 2.1 Crystal structure analysis and description of the Pb-BHA complex

In the complex's molecular structure, six Pb(II) ions coordinate with eight L ligands and three anions (Figure1(a)). Therefore, the Pb-BHA complex structure can be expressed as  $[Pb_6L_8(NO_3)_3]NO_3$ , where L represents benzohydroxamic acids anion. Six Pb(II) ion centers can be observed in the complex molecule, and all Pb(II) ions are coordinated with the oxygen atoms. Among these ions, the Pb1, Pb2, Pb3, and Pb6 ions are five-coordinated, whereas the Pb4 and Pb5 ions are six-coordinated. The Pb1, Pb2, and Pb5 ions coordinate with the oxygen atoms of the L ligands, whereas the Pb3, Pb4, and Pb6 ions coordinate either with the oxygen atoms of the L ligands or . Figure 1(b) shows Pb1 and Pb5 ions formed polyhedrons centered on the Pb ions. The Pb(II) and oxygen atoms in the ligands join the adjacent Pb(II) complex molecules, generating a three-dimensional (3D) extended framework structure, which is a polymer with a repetitive structure (Figure1(c)).

### 2.2 Adsorption mechanism of Pb-BHA complex collector at the solid–liquid interface

The adsorption behavior of the complex on mineral/water interface was characterized to reveal its flotation mechanism. The Pb-BHA complex existed in the form of a crystal structure fragment  $Pb_4L_5$  complex with a hydroxyl group in alkaline liquid (Figure 2(a)). The adsorption of the complex onto the scheelite surface is a chemical adsorption process aided by electrostatic attraction (Figure 2(b-c)). The functional group of the Pb-BHA complex is a metal group, which binds with the oxygen atoms of scheelite (Figure 2(d-g)). The structure of Pb-BHA complex collector adsorbed on the scheelite surface could be inferred to be  $Pb_4L_5(OH)_2$  (Figure 2(h)). The the  $Pb_4L_5(OH)_3$  was adsorbed on the surface of minerals to form a stable adsorbent. The Pb-BHA complex occurred multilayered adsorption on the original monolayer by expanding the polymer structure and hydrogen bond (Figure 2(i)).

### 2.3 A novel flotation process using Pb-BHA complex collector in VK tungsten deposit

The tungsten flotation process samples were provided by VK Mine in Kazakhstan. The ore

was crushed to below 3mm by jaw crusher and counter-roll crusher. After mixing, the tungsten sample ore for flotation process test was obtained. The chemical composition analysis results were obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The results showed that the  $WO_3$  grade of the raw ore was 0.137%.

The fatty acid flotation process test results were shown in Table 1. The results showed that the  $WO_3$  grade of tungsten concentrate is 7.70%, and the  $WO_3$  recovery rate is 41.20% through the flotation process of one roughing, seven scavenging and one cleaning flotation (Figure 3). The results showed that the flotation selectivity of fatty acid collectors was poor, and it was difficult to obtain high-grade tungsten concentrate under normal temperature conditions.

The results of tungsten flotation in the Pb-BHA complex process were shown in Table 2. The results showed that through the process of one roughing, one scavenging and five cleaning flotation (Figure 4), the  $WO_3$  grade of tungsten concentrates reached 31.24%, the  $WO_3$  recovery rate were 42.64%. The tungsten tailings grade is only 0.028%, and the  $WO_3$  recovery rate of tailings was 13.11%. The Pb-BHA complex collector still exhibited high selectivity for scheelite flotation in complex Tungsten ore flotation. In the Pb-BHA complex flotation process, the dosage of water glass depressant was significantly reduced, the cleaning process was simplified, and the grade and recovery rate of tungsten concentrate were improved. The flotation index of the Pb-BHA complex flotation process was obviously better than that of the fatty acid process, and the efficient enrichment of VK tungsten ore can be achieved at normal temperature.

**Table 1 Open circuit test results of tungsten flotation in fatty acid process**

Product	Yield/%	$WO_3$ grade / %	$WO_3$ recovery / %
S	12.27	0.07	6.42
K	0.71	7.70	41.20
M7	0.28	5.08	10.78
M6	0.29	4.44	9.81
M5	0.18	2.79	3.87
M4	0.16	1.48	1.78
M3	0.27	1.09	2.20
M2	0.93	0.48	3.39
M1	6.44	0.14	6.83
SK	0.86	0.30	1.96
X	77.62	0.020	11.77
Y	100.00	0.132	100.00

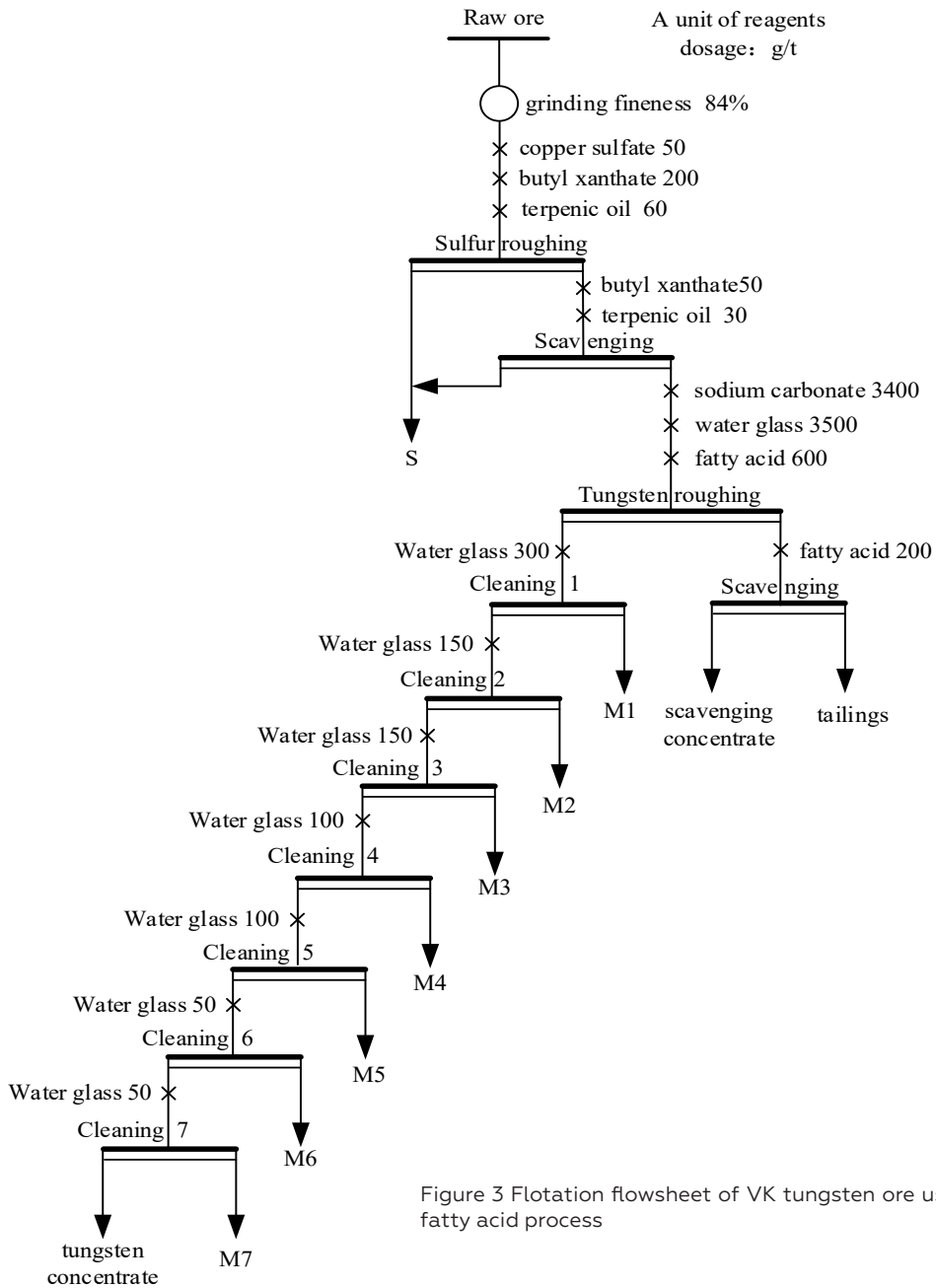


Figure 3 Flotation flowsheet of VK tungsten ore using fatty acid process

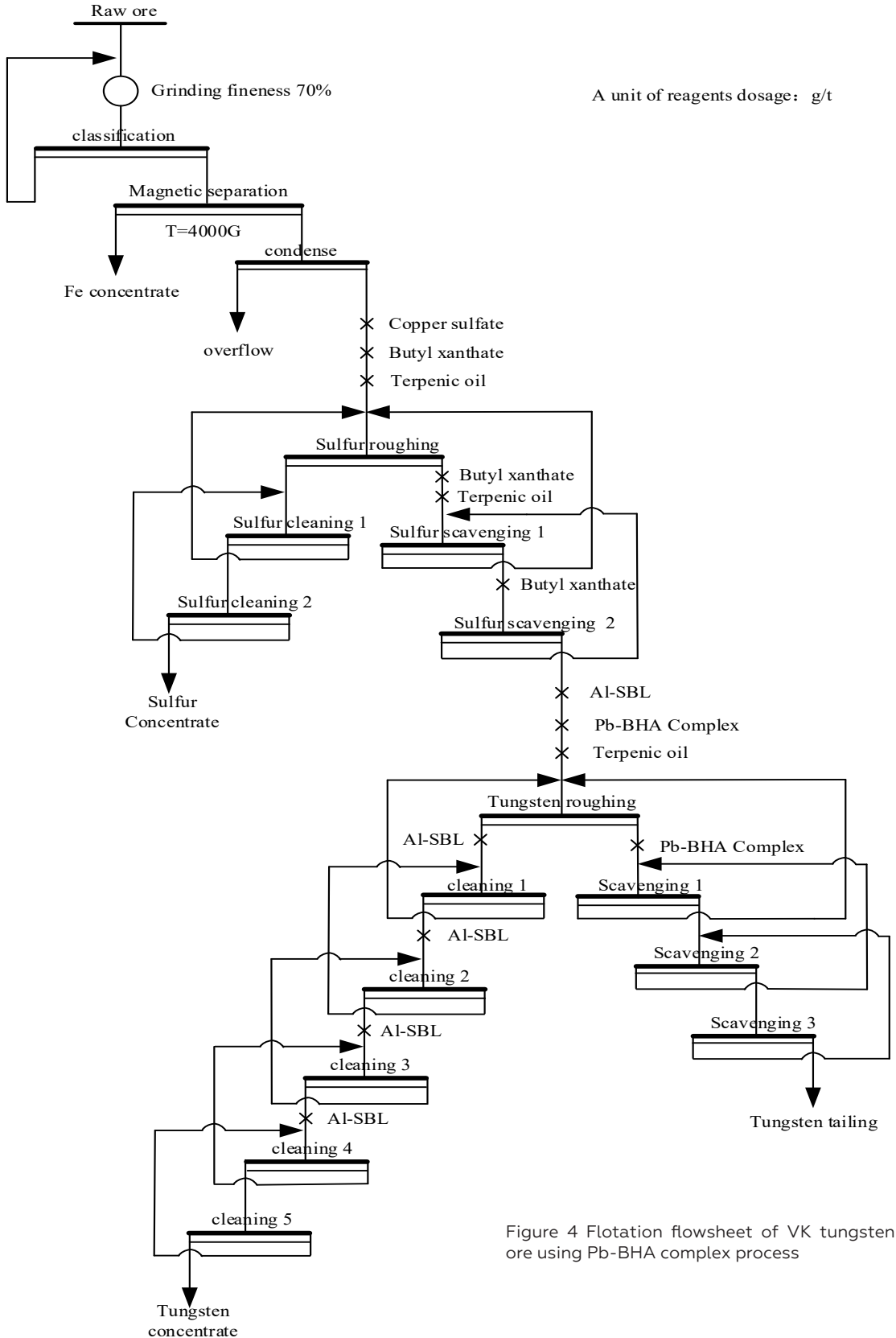


Figure 4 Flotation flowsheet of VK tungsten ore using Pb-BHA complex process

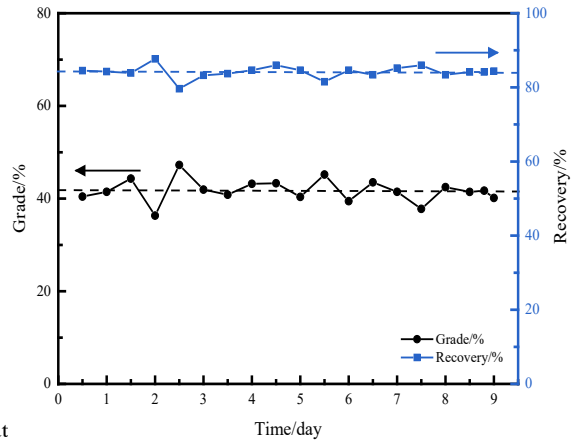
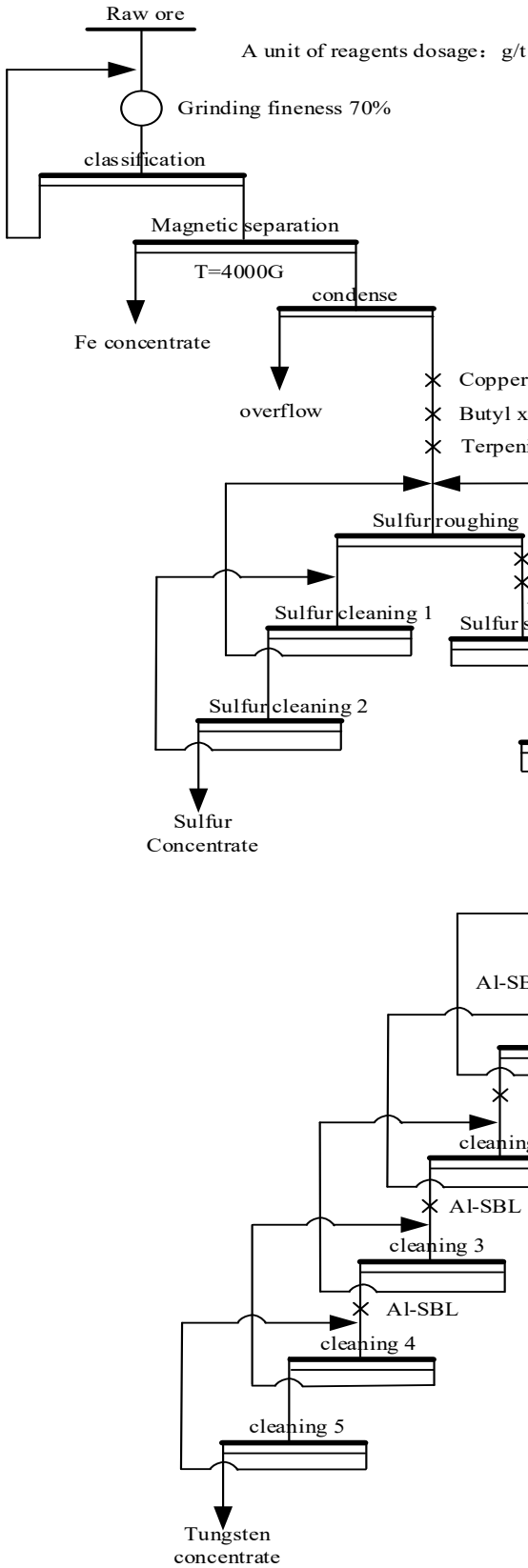


Figure 5 Pilot test flow chart (left) and flotation data (right) of complex flotation process at normal temperature

**Table 2 Open circuit test results of tungsten flotation in Pb-BHA complex process**

Product	Yield/%	WO <sub>3</sub> grade / %	WO <sub>3</sub> recovery / %
+100 mesh	3.08	0.046	0.98
Fe	0.45	0.14	0.44
S	14.05	0.10	9.73
K	0.20	31.24	42.64
M5	0.80	1.49	8.27
M4	0.46	0.98	3.13
M3	1.21	0.68	5.70
M2	2.38	0.277	4.57
M1	6.45	0.127	5.67
SK	3.33	0.25	5.76
X	67.59	0.028	13.11
Y	100.00	0.144	100.00

**2.4 The pilot test of the complex flotation process of VK tungsten ore**

The pilot test of VK tungsten ore flotation based on Pb-BHA complex normal temperature flotation was carried out in Hunan Institute of Nonferrous Metals (changsha, hunan). The mine for flotation were obtained after pre-threshed of VK tungsten ore by XRF, and its WO<sub>3</sub> grade was 0.23%. Statistical analysis was performed on the flotation results of continuous production in the pilot test, and the results were shown in the figure 5. It was shown that tungsten concentrate grade and recovery rate were generally stable during

the pilot test. The average grade of tungsten concentrate obtained by complex collector flotation process was 41.71%, and the theoretical recovery of tungsten concentrate was 84.15%.

The investigation results of the pilot test process flow were shown in Table 3. The results showed that the tungsten concentrate yield was 0.43%, the WO<sub>3</sub> grade was 43.29%, and the WO<sub>3</sub> recovery rate was 85.04%. The tungsten tailings yield was 93.06%, the WO<sub>3</sub> grade was 0.031%, and the WO<sub>3</sub> recovery rate was 13.11%. To sum up, the complex flotation process using Pb-BHA as the collector can achieve high-efficiency enrichment of VK tungsten ore at normal temperature, with stable operation and good technical indicators.

**3. Conclusion**

The Pb-BHA complex is an eight-ligand structure containing six Pb ions as the center of a polymer structure formed by connecting the complex molecules through Pb-O bonds. The complex collector exhibited the targeted adsorption ability for oxygen-containing minerals. In the VK tungsten mine flotation test, the tungsten concentrates grade and recovery rate obtained by the complex flotation process using Pb-BHA as the collector were higher than those obtained by the fatty acid process. Efficient and selective separation of tungsten from gangue minerals at normal temperature were achieved by complex flotation process. The results of the pilot test showed that the tungsten concentrate with a grade higher than 40 % and a recovery higher than 80 % can be obtained through the complex flotation process, with stable production and excellent indicators.

**Table 3 Flotation results for VK tungsten mine using Pb-BHA complex process**

products	Yield/%	WO <sub>3</sub> grade/%	WO <sub>3</sub> recovery/%
Fe concentrate	0.76	0.09	0.31
Sulfur concentrate	5.75	0.059	1.54
Tungsten concentrate	0.43	43.29	85.04
Tungsten tailing	93.06	0.031	13.11
raw ore	100	0.22	100

**Reference**

- 1 KUPKA N, RUDOLPH M. Froth flotation of scheelite - A review[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2018,28(3): 373-384.
- 2 YANG X. Beneficiation studies of tungsten ores - A review[J]. MINERALS ENGINEERING, 2018,125: 111-119.
- 3 ATADEMIR, RAGIP M. Surface chemistry and flotation of scheelite[M]. Molecular Characterization of Composite Interfaces, 1978.
- 4 MENG Q, FENG Q, SHI Q, et al. Studies on interaction mechanism of fine wolframite with octyl hydroxamic acid[J]. MINERALS ENGINEERING, 2015,79: 133-138.
- 5 SUN W, HAN H, HU Y, et al. Flotation theory and research progress of metal ion coordination regulation molecule assembly[J]. Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020,30(4): 927-941.
- 6 FILIPPOV L O, FOUCAUD Y, FILIPPOVA I V, et al. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue[J]. MINERALS ENGINEERING, 2018,123: 85-94.
- 7 WEI Z, HAN H, SUN W. A Highly Selective Metal-Organic Complex Collector for Efficient Mineral Flotation: RARE METAL TECHNOLOGY 2022[Z]. Ouchi T, Azimi G, Forsberg K, et al. 8th Symposium on Rare Metal Extraction and Processing at the The-Minerals-Metals-Materials-Society (TMS) Annual Meeting: 2022211-223.

# ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ СОБИРАТЕЛЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И ЕГО ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ НА ВОЛЬФРАМОВОМ РУДНИКЕ ВК

*Хайшэн Хань<sup>1,2,3,4\*</sup>, Вэньцзюань Сунь<sup>1,2,3</sup>, Чжао Вэй<sup>1,2,3</sup>, Руолин Ван<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Школа переработки полезных ископаемых и биоинженерии, Центрально-Южный университет, Чанша, Китай;

<sup>2</sup>Ключевая лаборатория провинции Хунань по чистому и эффективному использованию стратегических кальцийсодержащих минеральных ресурсов, Центрально-Южный университет, Чанша, Китай;

<sup>3</sup>Хунаньский Международный объединенный исследовательский центр по эффективному и экологически чистому использованию важнейших металлических минеральных ресурсов, Центрально-Южный университет, Чанша, Китай;

<sup>4</sup>Технологический исследовательский центр провинции Хунань по комплексному использованию попутного флюорита и фтористого химического машиностроения, Чэньчжоу, Китай.

\* Авторы-корреспонденты: [hanhai5086@csu.edu.cn](mailto:hanhai5086@csu.edu.cn)

**Аннотация:** Все более низкое содержание, мелкодисперсный размер частиц и сложный состав минеральных ресурсов требуют повышения эффективности и точности процесса флотации. Собиратель металлорганических комплексов, таких как Рb-бензогидроксаминовые кислоты (ВНА) с ионами металлов в качестве функциональных групп и органическими лигандами в качестве гидрофобных групп, продемонстрировал отличные показатели собирательной способности и селективности. В этой работе был синтезирован собиратель комплекса Рb-ВНА, а также изучена его кристаллическая структура и механизм адсорбции. Эффективное и селективное разделение вольфрамовой руды ВК при нормальной температуре было достигнуто с помощью комплексного процесса флотации. Пилотное испытание показало, что вольфрамовые концентраты с содержанием вольфрама более 40% могут стабильно производиться в комплексном процессе, а степень извлечения превышает 80%. Этот новый сборщик комплексных функциональных групп на основе металлов и его процесс флотации обеспечили новый подход к эффективному использованию низкосортных минеральных ресурсов.

**Ключевые слова:** Вольфрам; Флотореагенты; Металлорганический комплекс; Технология флотации.

## Введение

Шеелит является одним из наиболее значительных представителей минеральных ресурсов, который является основным промышленным вольфрамовым минералом и ассоциируется с различными кальцийсодержащими минералами, включая флюорит, доломит, апатит и кальцит [1-3]. Однако кальцийсодержащие минералы являются полурастворимыми, проявляют сходные структурные и поверхностные свойства и идентично реагируют с различными известными семействами собирателей. Анионные собиратели, включая жирные кислоты, гидроксамовые кислоты, додецилсульфонаты, N-олеилсаркозин и другие анионные поверхностно-активные вещества, являются наиболее часто используемыми собирателями при флотации шеелита. Кроме того, использование этих анионных поверхностно-активных веществ для отделения шеелита от минералов кальция

является сложной задачей, поскольку оба они химически соединяются с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности минералов (рис. 1) [4, 5], что приводит к низкой селективности флотации. Следовательно, отсутствие высокоселективных флотореагентов создает проблему для эффективного отделения шеелита от других кальциевых минералов во время переработки полезных ископаемых [2, 7]. В этой статье ВНА был объединен с Рb(II) для получения металлорганического комплекса, в котором органические линкеры связываются с металлическими центрами через координационное взаимодействие металл-лиганд. Кристаллическая структура и механизм адсорбции комплексов были изучены экспериментально, и был разработан комплексный процесс флотации для использования вольфрамовой руды Казахстана ВК при нормальной температуре, что дает новую идею для эффективного извлечения и использования низкосортного шеелита.



## 2. Выводы

### 2.1 Анализ кристаллической структуры и описание комплекса Pb-ВНА

В молекулярной структуре комплекса шесть ионов Pb(II) координируются с восемью L-лигандами и тремя  $\text{NO}_3^-$  анионами (рис. 1(a)). Следовательно, комплексную структуру Pb-ВНА можно выразить как  $[\text{Pb}_6\text{L}_8(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$ , где L представляет анион бензогидроксаминовой кислоты. В сложной молекуле можно наблюдать шесть ионных центров Pb(II), и все ионы Pb(II) координированы с атомами кислорода. Среди этих ионов ионы Pb1, Pb2, Pb3 и Pb6 являются пятикоординатными, тогда как ионы Pb4 и Pb5 являются шестикоординатными. Ионы Pb1, Pb2 и Pb5 координируются с атомами кислорода L-лигандов, тогда как ионы Pb3, Pb4 и Pb6 координируются либо с атомами кислорода L-лигандов, либо  $\text{NO}_3^-$ . На рисунке 1(b) показаны ионы Pb1 и Pb5, образовавшие многогранники с центром на ионах Pb. Атомы Pb(II) и кислорода в лигандах присоединяются к соседним комплексным молекулам Pb(II), образуя трехмерную (3D) протяженную каркасную структуру, которая представляет собой полимер с повторяющейся структурой (рис. 1(c)).

### 2.2 Механизм адсорбции собирателя комплекса Pb-ВНА на границе раздела твердое тело–жидкость

Было охарактеризовано адсорбционное поведение комплекса на границе раздела минерал/вода, чтобы выявить его механизм флотации. Комплекс Pb-ВНА существовал в виде фрагмента кристаллической структуры комплекса  $\text{Pb}_4\text{L}_5$  с гидроксильной группой в щелочной жидкости (рис. 2(a)). Адсорбция комплекса на поверхности шеелита представляет

собой процесс химической адсорбции, которому способствует электростатическое притяжение (рис. 2(b-c)). Функциональная группа комплекса Pb-ВНА представляет собой металлическую группу, которая связывается с атомами кислорода шеелита (рис. 2(d-g)). Можно предположить, что структура собирателя комплекса Pb-ВНА, адсорбированного на поверхности шеелита, представляет собой  $\text{Pb}_4\text{L}_5(\text{OH})_2$  (рис. 2(h)).  $\text{Pb}_4\text{L}_5(\text{OH})_3$  адсорбировался на поверхности минералов с образованием стабильного адсорбента. В комплексе Pb-ВНА произошла многослойная адсорбция на исходном монослое за счет расширения структуры полимера и водородной связи (рис. 2(i)).

### 2.3 Новый процесс флотации с использованием комплексного собирателя Pb-ВНА на вольфрамовом месторождении VK

Образцы процесса флотации вольфрама были предоставлены компанией VK Mine в Казахстане. Руда была измельчена до толщины менее 3 мм щековой дробилкой и контр-валковой дробилкой. После смешивания был получен образец вольфрамовой руды для испытания процесса флотации. Результаты анализа химического состава были получены методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (XRF). Результаты показали, что содержание  $\text{WO}_3$  в необработанной руде составляло 0,137%.

Результаты испытаний процесса флотации с использованием жирных кислот приведены в таблице 1. Результаты показали, что содержание  $\text{WO}_3$  в вольфрамовом концентрате составляет 7,70%, а степень извлечения  $\text{WO}_3$  составляет 41,20% в процессе флотации, состоящей из одной черновой

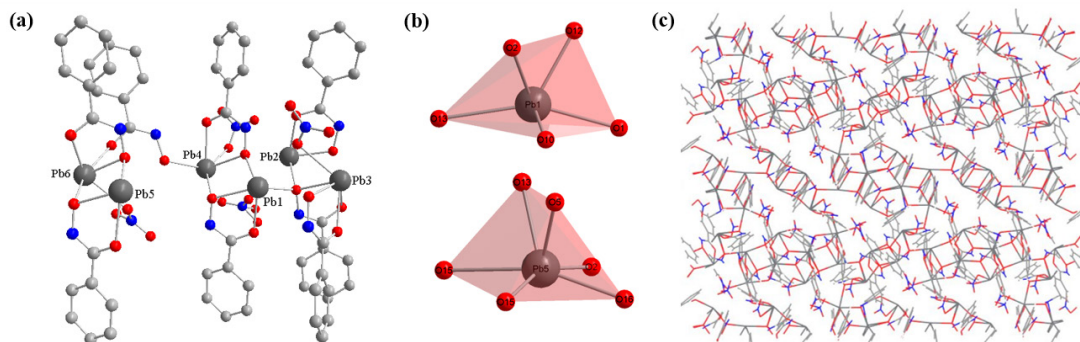


Рисунок 1. (a) – Молекулярная структура  $[\text{Pb}_6\text{L}_8(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3$  (все атомы водорода опущены для ясности); (b) – Координационное окружение ионов Pb1 (вверху) и Pb5 (внизу); (c) – Трехмерная расширенная каркасная структура комплекса Pb-ВНА.[7]

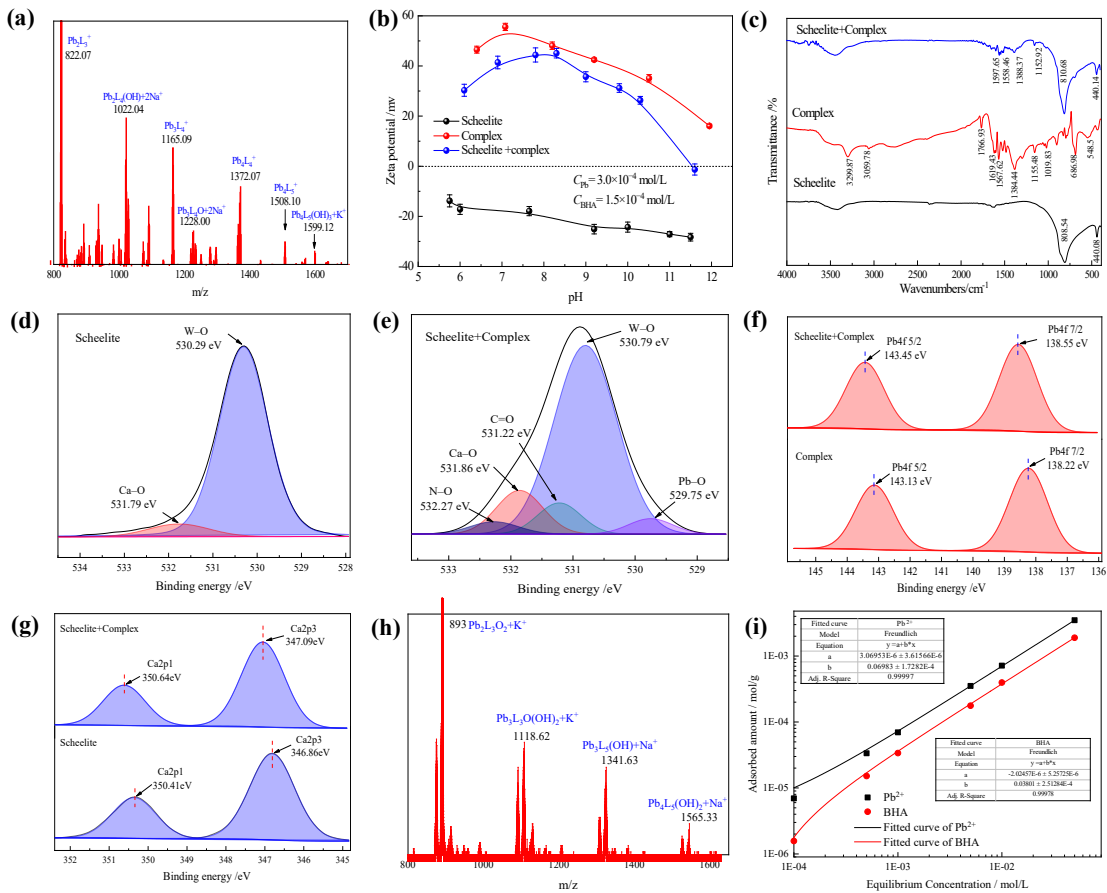


Рисунок 2. – Результаты исследования механизма адсорбции [7]

обработки, семи собирательных и одной очистительной флотации (рис. 3). Результаты показали, что селективность флотации собирателей жирных кислот была низкой, и было трудно получить высококачественный вольфрамовый концентрат при нормальных температурных условиях.

Результаты флотации вольфрама в комплексном процессе Pb-BHA приведены в таблице 2. Результаты показали, что в процессе одной черновой обработки, одной собирательной и пяти очистных операций флотации, (рис. 4) содержание  $WO_3$  в вольфрамовых концентратах достигло 31,24%, степень извлечения  $WO_3$  составила 42,64%. Содержание вольфрама в хвостах составляет всего 0,028%, а коэффициент извлечения  $WO_3$  из хвостов составил 13,11%. Собиратель комплекса Pb-BHA по-прежнему проявлял высокую селективность при флотации шеелита при комплексной флотации вольфрамовой руды. В процессе комплексной флотации Pb-BHA дозировка депрессанта для жидкого стекла была значительно сни-

жена, процесс очистки был упрощен, а качество и скорость извлечения вольфрамового концентрата были улучшены. Показатель флотации процесса комплексной флотации Pb-BHA, очевидно, был лучше, чем у процесса с использованием жирных кислот, и эффективное обогащение вольфрамовой руды ВК может быть достигнуто при нормальной температуре.

#### 2.4 Пилотное испытание процесса комплексной флотации вольфрамовой руды ВК

Пилотное испытание флотации вольфрамовой руды ВК на основе комплексной флотации при нормальной температуре Pb-BHA было проведено в Хунанском институте цветных металлов (Чанша, Хунань). Шихта для флотации была получена после предварительного обмолота вольфрамовой руды ВК методом рентгеновского облучения, и ее содержание  $WO_3$  составляло 0,23%. Статистический анализ результатов флотации непрерывного производства был проведен в ходе пилотного



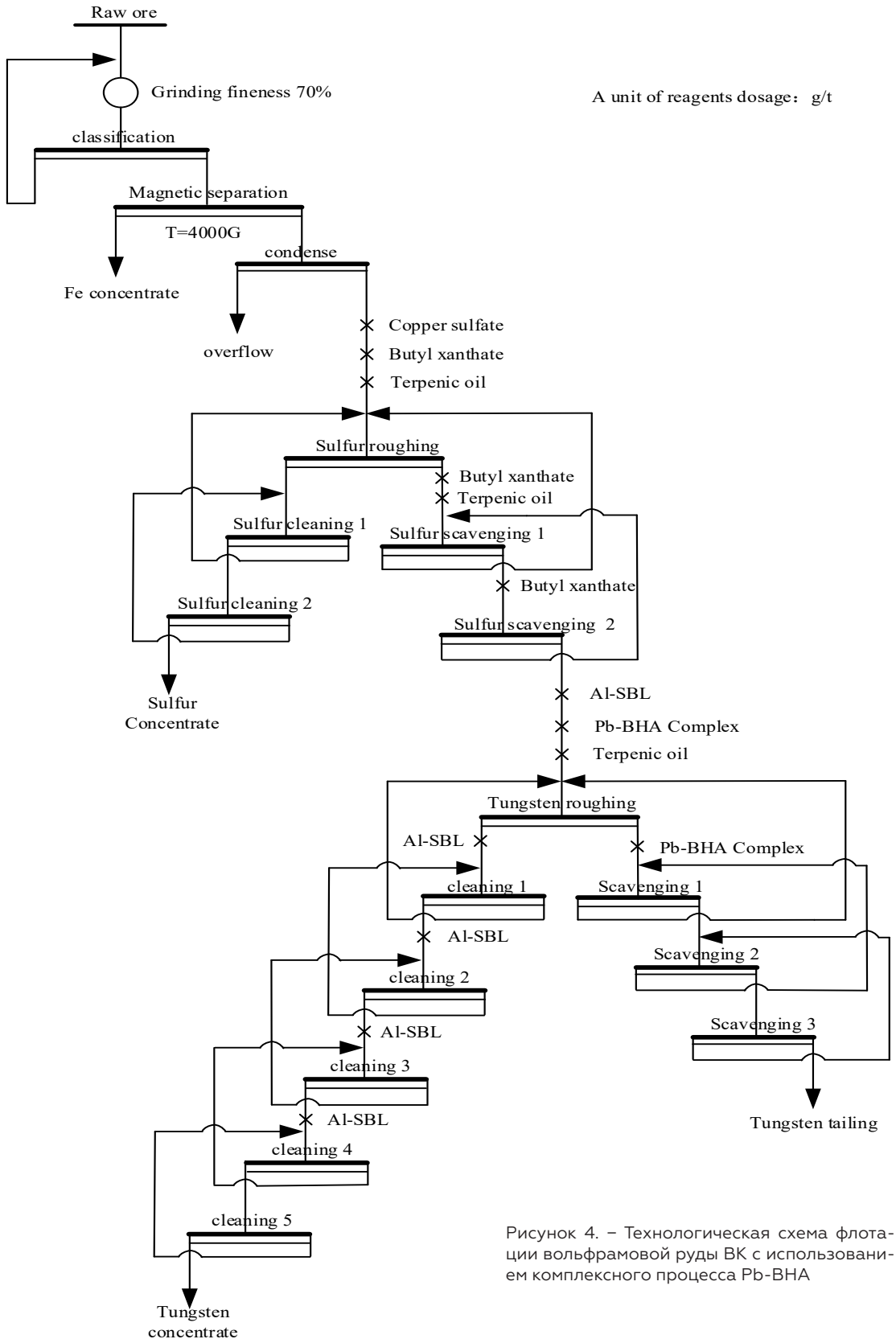


Рисунок 4. – Технологическая схема флотации вольфрамовой руды ВК с использованием комплексного процесса Pb-BHA

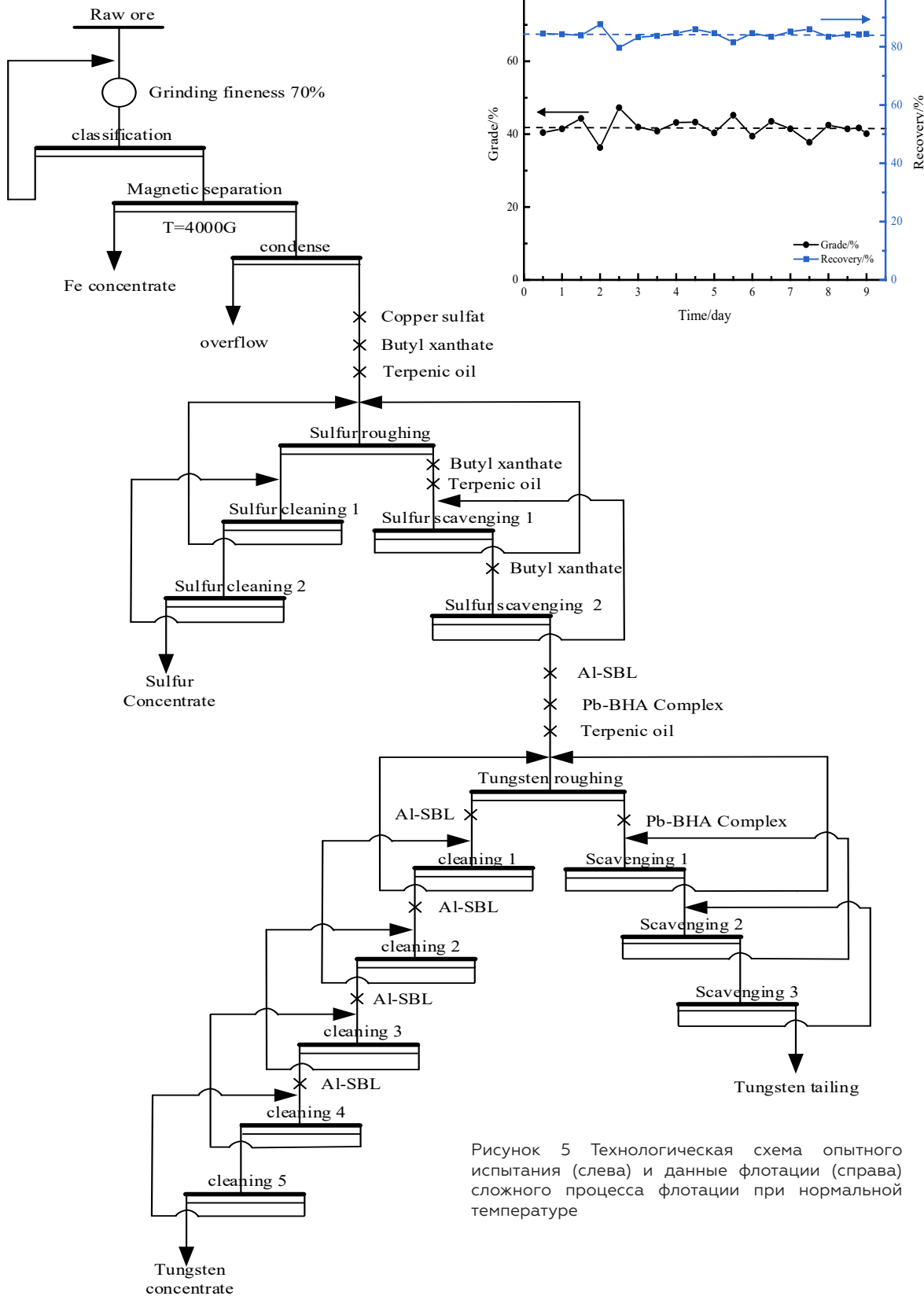


Рисунок 5 Технологическая схема опытного испытания (слева) и данные флотации (справа) сложного процесса флотации при нормальной температуре

**Таблица 1. Результаты испытаний в открытом цикле флотации вольфрама в жирнокислотном процессе**

Product	Yield/%	WO <sub>3</sub> grade / %	WO <sub>3</sub> recovery / %
S	12.27	0.07	6.42
K	0.71	7.70	41.20
M7	0.28	5.08	10.78
M6	0.29	4.44	9.81
M5	0.18	2.79	3.87
M4	0.16	1.48	1.78
M3	0.27	1.09	2.20
M2	0.93	0.48	3.39
M1	6.44	0.14	6.83
SK	0.86	0.30	1.96
X	77.62	0.020	11.77
Y	100.00	0.132	100.00

**Таблица 2. Результаты испытаний в открытом цикле флотации вольфрама в комплексном процессе Pb-BHA**

Product	Yield/%	WO <sub>3</sub> grade / %	WO <sub>3</sub> recovery / %
+100 mesh	3.08	0.046	0.98
Fe	0.45	0.14	0.44
S	14.05	0.10	9.73
K	0.20	31.24	42.64
M5	0.80	1.49	8.27
M4	0.46	0.98	3.13
M3	1.21	0.68	5.70
M2	2.38	0.277	4.57
M1	6.45	0.127	5.67
SK	3.33	0.25	5.76
X	67.59	0.028	13.11
Y	100.00	0.144	100.00

**Таблица 3. Результаты флотации на вольфрамовом руднике ВК с использованием комплексного процесса Pb-BHA**

products	Yield/%	WO <sub>3</sub> grade/%	WO <sub>3</sub> recovery/%
Fe concentrate	0.76	0.09	0.31
Sulfur concentrate	5.75	0.059	1.54
Tungsten concentrate	0.43	43.29	85.04
Tungsten tailing	93.06	0.031	13.11
raw ore	100	0.22	100

вольфрамового концентрата составил 0,43%, содержание WO<sub>3</sub> составило 43,29%, а степень извлечения WO<sub>3</sub> составила 85,04%. Выход вольфрамовых хвостов составил 93,06%, содержание WO<sub>3</sub> составило 0,031%, а коэффициент извлечения WO<sub>3</sub> составил 13,11%. Подводя итог, можно сказать, что комплексный процесс флотации с использованием Pb-BHA в качестве собирателя позволяет достичь высокоэффективного обогащения вольфрамовой руды ВК при нормальной температуре, со стабильной работой и хорошими технологическими показателями.

### 3. Заключение

Комплекс Pb-BHA представляет собой восьмилигандную структуру, содержащую шесть ионов Pb в качестве центра полимерной структуры, образованной путем соединения молекул комплекса через связи Pb–O. Комплексный коллектор продемонстрировал

целенаправленную адсорбционную способность для кислородсодержащих минералов. В испытании на флотацию вольфрамового рудника ВК качество вольфрамовых концентратов и степень извлечения, полученные в результате сложного процесса флотации с использованием Pb-BHA в качестве собирателя, были выше, чем в процессе получения жирных кислот. Эффективное и селективное выделение вольфрама от попутных минералов при нормальной температуре было достигнуто с помощью комплексного процесса флотации. Результаты пилотного испытания показали, что вольфрамовый концентрат с содержанием свыше 40% и извлечением более 80% может быть получен с помощью сложного процесса флотации со стабильной производительностью и отличными показателями.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 КУПКА Н., РУДОЛЬФ М. Пенная флотация шеелита - Обзор [J]. МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ГОРНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ, 2018, 28 (3): 373-384.
- 2 ЯНГ Х. Исследования по обогащению вольфрамовых руд - обзор [J]. РАЗРАБОТКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, 2018, 125: 111-119.
- 3 АТАДЕМИР, РАГИП М. Химия поверхности и флотация шеелита [М]. Молекулярная характеристика композитных интерфейсов, 1978.
- 4 МЭН Кью, ФЭН Кью, ШИ Кью и др. Исследования механизма взаимодействия мелкодисперсного вольфрамита с октилгидроксамовой кислотой [J]. РАЗРАБОТКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, 2015, 79: 133-138.
- 5 СУНЬ У, ХАНЬ Х, ХУ У и др. Теория флотации и прогресс в исследованиях сборки молекул, регулирующих координацию ионов металлов [J]. Чжунго Юсе Цзиншу Сюэбао / Китайский журнал цветных металлов, 2020, 30 (4): 927-941.
- 6 ФИЛИППОВ Л. О., ФУКО Ю., ФИЛИППОВА И. В. и др. Новые рецептуры реагентов для селективной флотации шеелита из скарновой руды со сложными кальциевыми минералами [J]. РАЗРАБОТКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, 2018, 123: 85-94.
- 7 ВЭЙ Зи, ХАН Х, СУН У. Высокоселективный собиратель металлоорганических комплексов для эффективной флотации минералов: ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ 2022 [Z]. ОУЧИ Т, АЗИМИ Г, ФОРСБЕРГ К и др. 8-й Симпозиум по добыче и переработке редких металлов на Ежегодном собрании Общества Минералов, металлов и материалов (TMS): 2022211-223.

# THERMAL BEHAVIOR OF SYNTHETIC VALLERIITE AND TOCHILINITE

*Ivaneeva A.D., Borisov R.V., Fetisova O.Yu., Vorobyov S.A., Likhatsky M.N., Tomashevich E.V., Karasev S.V., Mikhlin Yu.L.*

Worldwide interest in layered materials (LMs) was initially motivated by the exfoliation of naturally occurring graphite into isolated single graphene layers, on which extensive studies were developed [1].

Two-dimensional (2D) materials with promising physical and chemical properties are expected to have lots of applications in biomedicine field, energy, environmental science, catalysis, spintronics and spin-caloritronic. The 2D-nanocomposites are brand new materials in the area of electrochemical applications. These materials significantly increase the efficiency of electrochemical energy conversion, sensing and storage devices. For these applications, the prerequisite is the efficient and scalable production of 2D materials with high quality and low cost [3-4].

We studied synthetic analogues of natural vallerite  $(\text{Cu,Fe})\text{S}_2 \cdot n(\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2$  and tochilinite  $\text{FeS} \cdot n(\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2$  using differential thermal analysis (DTA) methods. The investigated materials consist of two-dimensional sulfide and hydroxide layers with different iron content in the hydroxide layers, which is controlled by additions of aluminum and/or lithium. The study of the thermal behavior of synthesized 2D composites formed by various incommensurate lay-

ers is important for understanding the fundamental features of reactivity, potential mineral processing, and materials science applications. DTA is the most efficient method for studying the thermal decomposition process and allows to simultaneously measure the mass loss, decomposition rate and thermal effect of samples in real time. This method is widely used to study the minerals phase composition and reaction mechanism of thermal decomposition [5-7].

Thermogravimetric (TG/DTG) measurements and differential scanning calorimetric analysis (DSC) were performed from ambient temperature to 1000 °C in an inert (Ar) and oxidizing ( $\text{N}_2$  80%  $\text{O}_2$  20%) environment. The studied materials were synthesized by a simple hydrothermal method [8]. The obtained thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) heating curves are shown in Figure 1.

Sulfur oxides formed upon heating both the minerals and synthetic composites in air were found to react with hydroxide sheets, remaining in the residue. In inert atmosphere, sulfur volatilize due to reactions between the sulfide and hydroxide layers.

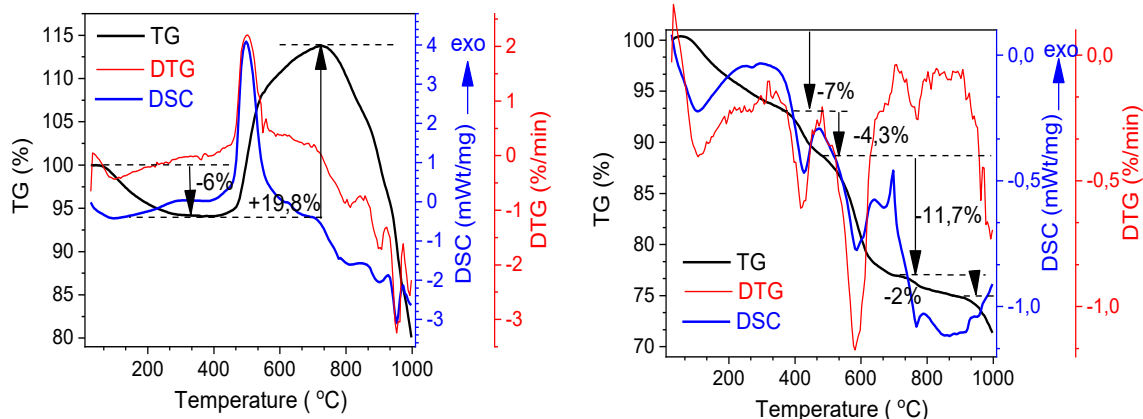


Figure 1 - Curves of thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) of heating synthetic vallerite in air (left) and argon (right).



## References

- 1 Novoselov K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science* (80-. ). 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
- 2 Backes C. et al. Production and processing of graphene and related materials // *2D Mater.* 2020. Vol. 7, № 2. P. 022001.
- 3 Ouyang J. et al. 2D materials-based nanomedicine: From discovery to applications // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2022. Vol. 185. P. 114268.
- 4 Yang L. et al. Mass production of two-dimensional materials beyond graphene and their applications // *Nano Res.* 2021. Vol. 14, № 6. P. 1583–1597.
- 5 Singh A. et al. Investigations on Chemical, Thermal Decomposition Behavior, Kinetics, Reaction Mechanism and Thermodynamic Properties of Aged TATB // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2018. Vol. 15, № 2. P. 258–282.
- 6 Badgujar D. Thermal Analysis and Sensitivity Studies on Guanylurea Dinitramide (GUDN or FOX-12) Based Melt Cast Explosive Formulations // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017. Vol. 14, № 2. P. 296–303.
- 7 EL-Sayed S.A. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. Vol. 161. P. 105364.
- 8 Mikhlin Y.L. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide // *J. Mater. Chem. A.* 2022. Vol. 10, № 17. P. 9621–9634.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИТА И ТОЧИЛИНИТА

*Иванеева А.Д., Борисов Р.В., Фетисова О.Ю., Воробьев С.А., Лихацкий М.Н.,  
Томашевич Е.В., Карасев С.В., Михлин Ю.Л.*

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Мировой интерес к слоистым 2D материалам был вызван открытием способности природного графита расслаиваться на изолированные отдельные графеновые слои. Этот феномен обширно изучался научным сообществом [1-2]. Ожидается, что перспективные физические и химические свойства 2D материалов найдут множество применений: в области биомедицины, управлении температурным режимом реакций, в качестве функциональных композитов и гибких устройств и т. д. На данном этапе актуальной задачей является эффективное и масштабируемое производство с высоким качеством и низкой стоимостью 2D-материалов [3-4]. В данной работе методами дифференциального термического анализа (ДТА) изучались синтетические аналоги природного валлериита  $(\text{Cu,Fe})\text{S}_2$  и  $n(\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2$  и точилинита  $\text{FeS}$  и  $n(\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2$ . Исследованные материалы состоят из двумерных сульфидных и гидроксидных слоев с различным содержанием железа в гидроксидных слоях, которое регулируется добавками алюминия или (и) лития. Исследование термического поведения синтезированных 2D композитов, образованных различными несоизмерными слоями, важно для понимания фундаментальных особенностей реакционной способности, потенциальных процессов переработки минерального сырья и материаловедческих применений.

ДТА является наиболее эффективным методом изучения процесса термического разложения позволяет одновременно измерять потерю массы, скорость разложения и тепловой эффект образцов в режиме реального времени. Этот метод широко используется для изучения фазового состава и механизма реакции термического разложения минералов [5-7].

Термогравиметрические (ТГ/ДТГ) измерения и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ (ДСК) проводили от температуры окружающей среды до 1000 °C в инертной (Ar) и окислительной ( $\text{N}_2$  80%  $\text{O}_2$  20%) среде. Исследуемые материалы были синтезированы простым гидротермальным методом [8]. Полученные кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) нагревания представлены на рисунке 1.

При нагревании всех образцов до температуры около 200 °C происходит потеря 5-7% массы за счет удаления воды, как адсорбированной, так и из гидроксидных слоев материалов.

В инертной атмосфере при температуре около 250°C на точилините наблюдаются небольшие потери массы в слабо эндотермическом процессе. Судя по корреляции с содержанием железа в гидроксидных слоях, это может быть реакция потери воды с участием

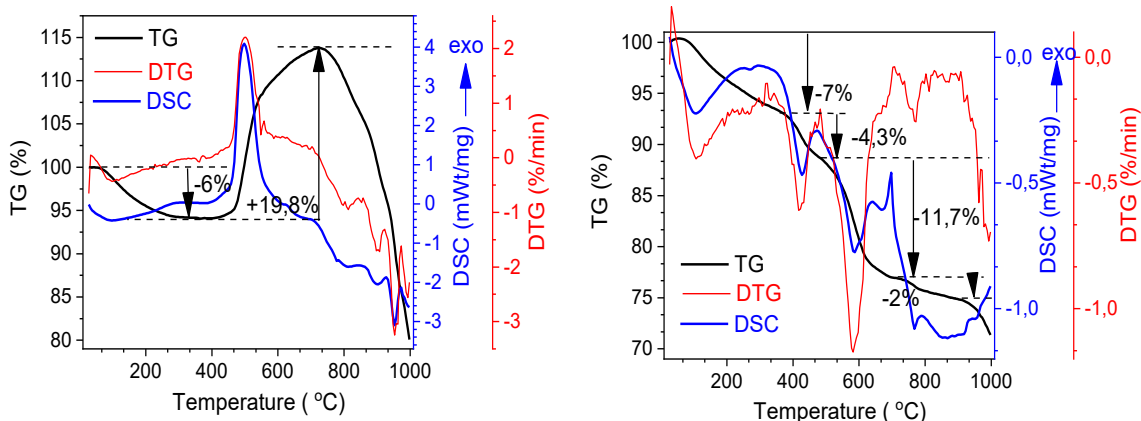


Рисунок 1 - Кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) нагревания синтетического валлериита в атмосфере воздуха (слева) и аргоне (справа).

гидроксид-ионов, связанных с железом. Другая интерпретация – улетучивание сверхстехиометрической серы. Основные две эндотермические реакции с потерей массы около 10% в сумме протекают резкими пиками ДТА и ДСК при температурах около 400 и 460 °С. Затем потеря массы (еще около 6%) происходит медленнее, со слабым эндотермическим максимумом около 550 °С. Начиная с 650-700 °С и до примерно 930 °С масса уменьшается незначительно. Очевидно, сера и вода улетучиваются в ходе взаимодействия сульфидных и гидроксидных слоев между собой с образованием оксидов железа и магния.

При нагревании в атмосфере, содержащей кислород, окисление точилинита начинается около 300 °С (максимум около 350 °С) с наиболее выраженным экзотермическим

пиком около 450 °С и сопровождается увеличением массы. Несомненно, что имеет место окисление серы до оксидов, которые удерживаются гидроксидными слоями с образованием сульфатов соединений железа и магния, которые разлагаются при температурах выше 850 °С.

Валлериит ведет себя, в принципе, аналогичным образом, но более устойчив, чем точилинит, как в неокислительной, так и окислительной атмосфере, что выражается в смещении к более высоким температурам, в среднем на 50-100 °С, соответствующих эндо- и экзотермических максимумов. Это объясняется, видимо, большей стабильностью сульфидных слоев из-за высокого сродства серы к меди.

### Список литературы

- 1 Novoselov K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science* (80-. ). 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
- 2 Backes C. et al. Production and processing of graphene and related materials // *2D Mater.* 2020. Vol. 7, № 2. P. 022001.
- 3 Ouyang J. et al. 2D materials-based nanomedicine: From discovery to applications // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2022. Vol. 185. P. 114268.
- 4 Yang L. et al. Mass production of two-dimensional materials beyond graphene and their applications // *Nano Res.* 2021. Vol. 14, № 6. P. 1583–1597.
- 5 Singh A. et al. Investigations on Chemical, Thermal Decomposition Behavior, Kinetics, Reaction Mechanism and Thermodynamic Properties of Aged TATB // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2018. Vol. 15, № 2. P. 258–282.
- 6 Badgujar D. Thermal Analysis and Sensitivity Studies on Guanylurea Dinitramide (GUDN or FOX-12) Based Melt Cast Explosive Formulations // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017. Vol. 14, № 2. P. 296–303.
- 7 EL-Sayed S.A. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. Vol. 161. P. 105364.
- 8 Mikhlin Y.L. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide // *J. Mater. Chem. A.* 2022. Vol. 10, № 17. P. 9621–9634.

# THE USE OF AN EFFICIENT ARSENIC DEPRESSANT REAGENT IN THE FLOTATION OF REFRACTORY GOLD ORES

*Dergilev A.S.<sup>1</sup>, Bulgakov S.V.<sup>1</sup>, Elizarov R.G.<sup>1</sup>, Klimantsev V.S.<sup>1</sup>, Shpilkov A.V.<sup>1</sup>, Malykhin D.V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Polyus Krasnoyarsk JSC, Research Center, Krasnoyarsk, Russia

The recent practice of low-sulfide gold ore treatment has seen a sustainable deterioration in the quality of mineral feed (in terms of grade) and its higher refractory properties attributable to a higher portion of arsenic in the form of arsenopyrite.

To treat ores with higher arsenic content it is necessary to find efficient process solutions that can reduce arsenic content in concentration products (flotation concentrates). Tackling this task is aimed at maintaining the efficiency of the hydrometallurgical processing of concentrate with elevated arsenic content.

A promising process solution would be to use selective reagents, arsenic depressants that make it possible to depress arsenopyrite flotation. Numerous studies of mineral material from the Blagodatnoye deposit have established a linear dependence of gold losses to CIL tailings on the arsenic content in the hydrometallurgical circuit feed (Figure 1).

The plot shows that an increase in the arsenic content in the CIL feed results in a linear growth of gold content in tailings.

The aim of this study was to assess the potential for the selective depression of arsenopyrite with the subsequent removal of arsenic during cleaner flotation of reground flotation concentrate (hydrometallurgical circuit feed). The short chemical composition of the product is shown in Table 1.

CIL feed coarseness was >90% passing -0.040+0mm. The results of quantitative X-ray phase analysis of the feed indicate that 69% of gold was liberated, whereas up to 6.7% of the gold was associated with arsenic sulfides.

A commercial reagent containing salts of humic and fulvic acids was used as an arsenic depressant reagent during the study. The study highlighted the need to introduce the preliminary desorption of collectors (xanthate,

**Table 1 - Short chemical composition of CIL circuit feed**

Product	Content, %			
	Au, g/t	As	Fe	Stotal
CIL feed	11.7	3.8	18.2	11.8

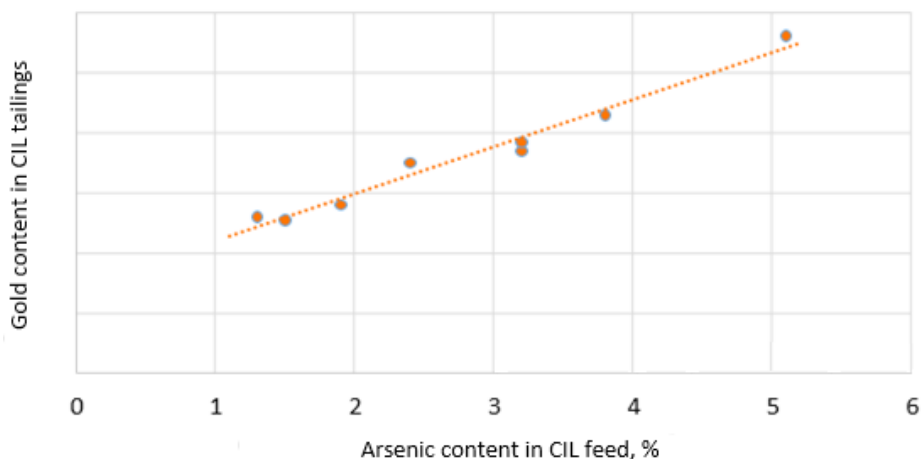


Figure 1 - Dependence of gold content in CIL tailings on the arsenic content in the CIL circuit feed

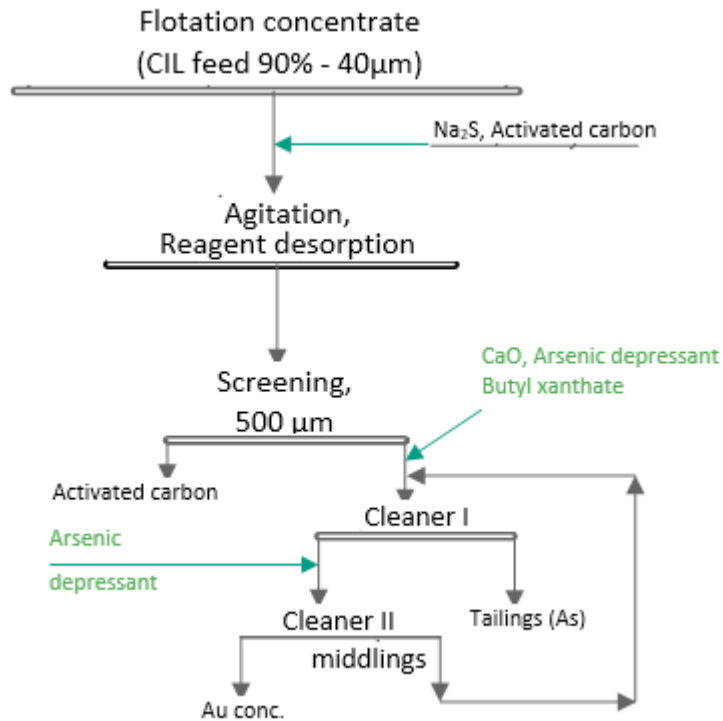


Figure 2 – Process flow diagram for selective separation of gold and arsenic by flotation

dithiophosphate) onto activated carbon in the presence of sodium sulfide.

The trials resulted in the development of a flowsheet for the selective separation of gold and arsenic by selective flotation (Figure 2) that ensures distributing >95.0% of arsenic to cleaner flotation tailings.

The removal of collector desorption from the mineral surface from the process flowsheet substantially reduces the efficiency of selective separation.

### Findings:

The results of laboratory studies are indicative of the fact that despite the redistribution of arsenic in concentration products (efficient depression with >95 % of arsenic reporting to cleaner flotation tailings), the process under study will not make it possible to reduce gold losses to overall CIL

tailings below the baseline level (due to lower amenability of separation tailings to extraction of gold at the hydrometallurgical circuit).

An avenue for further development of this discipline is the assessment of the feasibility of using alternative more efficient technologies for processing arsenic-containing mineral material (Ox-tech, Arseno, Nitrox, etc.) which will fully unlock the potential of the flotation circuit and reduce gold losses in processing refractory gold arsenic concentrates.

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО РЕАГЕНТА- ДЕПРЕССОРА МЫШЬЯКА ПРИ ФЛОТАЦИИ УПОРНЫХ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ РУД

*Дергилев А.С.<sup>1</sup>, Булгаков С.В.<sup>1</sup>, Елизаров Р.Г.<sup>1</sup>, Климанцев В.С.<sup>1</sup>, Шпильков А.В.<sup>1</sup>,  
Малыхин Д.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>АО «Полюс Красноярск», Исследовательский центр, г. Красноярск, Россия

В практике обогащения малосульфидных золотосодержащих руд в последнее время отмечается устойчивое снижение качества минерального сырья, поступающего в переработку (по содержанию ценного компонента) и повышения его технологической упорности за счет увеличения доли мышьяка, представленного арсенопиритом.

Вовлечение в переработку руд с повышенным содержанием мышьяка требует поиска эффективных технологических решений по снижению содержания мышьяка в продуктах обогащения (флотационных концентратах). Решение данной задачи направлено на сохранение эффективности процессов гидрометаллургической

переработки концентрата с повышенным содержанием мышьяка.

Перспективным технологическим решением является применение селективных реагентов-депрессоров мышьяка, позволяющих подавить флотацию арсенопирита. Многочисленными исследованиями минерального сырья месторождения «Благодатное» установлена линейная зависимость потерь золота с хвостами сорбционного выщелачивания от содержания мышьяка в питании гидрометаллургического передела (рис.1).

По графику видно, что с увеличением содержания мышьяка в питании сорбции линейно возрастает и содержание золота в хвостах передела.

**Таблица 1-Краткий химический состав питания процесса сорбционного выщелачивания**

Продукт	Содержание, %			
	Au, г/т	As	Fe	Собщ
Питание сорбции	11,7	3,8	18,2	11,8

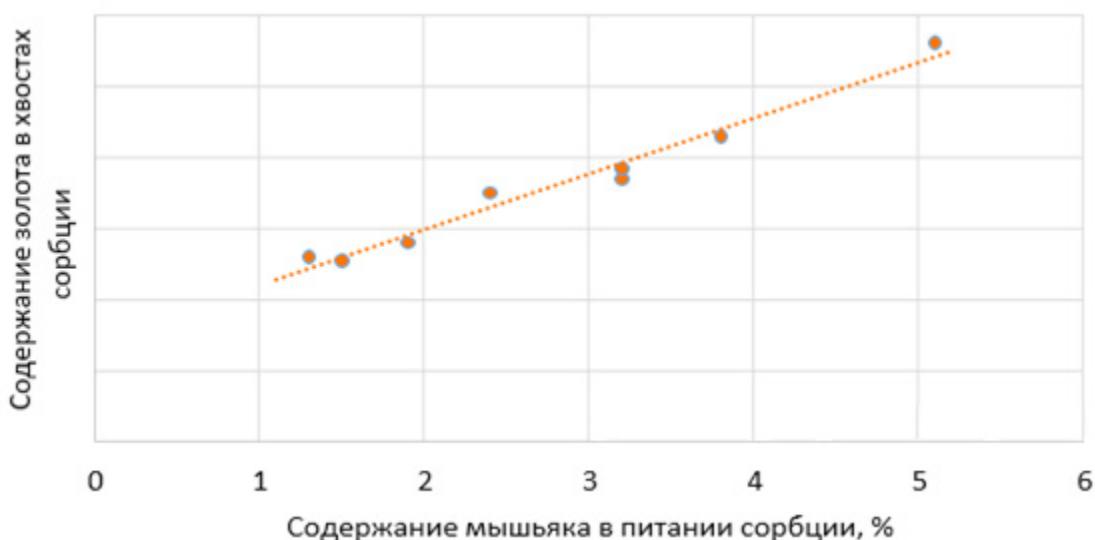


Рисунок 1 - Зависимость содержания золота в хвостах сорбционного выщелачивания от содержания мышьяка в питании сорбционного передела



Рисунок 2 –Схема процесса селективного разделения золота и мышьяка флотацией

Задачей исследований являлась оценка возможности селективной депрессии арсенопирита с последующим выделением мышьяковистого продукта при перечистке доизмельченного флотоконцентрата (питания гидрометаллургического передела). Краткий химический состав продукта представлен в таблице 1.

Крупность питания сорбции составляла >90% кл.-0,040+0мм. По результатам фазового анализа питания (КРФА) установлено, что 69 % золота представлено раскрытой формой, вместе с тем, до 6,7 % золота связано с сульфидами мышьяка.

В качестве реагента- депрессора мышьяка при проведении исследований применяли товарный реагент, содержащий соли гуминовой и фульвиновых кислот. Исследованиями показана необходимость введения операции предварительной десорбции собирателей (ксантогенат, дитофосфат) на активированный уголь в присутствии сернистого натрия.

В результате поисковых исследований разработана технологическая схема селективного разделения золота и мышьяка способом селективной флотации (рисунок 2), обеспечивающая распределение >95,0% мышьяка в камерный продукт перечистки.

Исключение операции десорбции собирателей с минеральной поверхности из технологической схемы значительно снижает эффективность селективного разделения.

Выводы:

В результате лабораторных исследований установлено, что несмотря на перераспределение мышьяка в продуктах обогащения (эффективную депрессию с направлением >95 % мышьяка в камерный продукт перечистки), рассмотренная технология не позволяет снизить потери золота с суммарными хвостами сорбционного выщелачивания ниже базового значения (что обусловлено повышением технологической упорности камерного продукта разделения к гидрометаллургическому извлечению золота).

Дальнейшим развитием данного направления является оценка возможности применения альтернативных, более эффективных технологий переработки минерального сырья мышьяковистого состава (Ox-tech, Arseno, Nitrox и пр.), что позволит реализовать в полной мере потенциал флотационного передела и снизить потери золота при переработке упорных золото-мышьяковых концентратов.

# ON INCREASING THE RECOVERY OF GOLD FROM DIFFICULT PLACERS

*Muravyov V.R.<sup>1</sup>, Algebraistova N.K.<sup>2</sup>, Prokopiev I.V.<sup>3</sup>, Komarova E.S.<sup>2</sup>*

Almost a third of the metal being mined in the Russian Federation comes from the alluvial deposits. Developing alluvial deposits is economical, technological and environmentally safe for investors. However, the resource base of alluvial deposits with easily washable sands is being depleted, therefore, at present, enterprises have been working with difficult sands.

**The purpose of this study** is to find possible solutions to reduce the gold loss in the process of difficult-to-wash alluvium beneficiation.

The low recovery of gold from placers is associated with the high concentration of clay (45-60%). Due to the high concentration of clay - up to 80%, the Siberia Area possesses sands that are hard to wash. Furthermore, incomplete disintegration of clay results in gold loss reaching up to 50%. In order to increase the recovery of gold from difficult-to-wash alluvium, it is necessary to solve two major problems: 1) how to increase the efficiency of sand disintegration; 2) how to improve the technological circuit for beneficiation of gold-bearing sands.

**The object of the study** is the hard-to-wash sands of one of the deposits of Krasnoyarsk Krai.

**The subject of this research study** is the process of disintegration and beneficiation of sands.

The examined samples of sands are represented by sandy clays with crushed stones, gravel and pebbles (15-20 % of the total volume). The binding clay is dense and brownish. The sandy material (feldspar quartz) is inhibited with clay and separate layers (up to 0.5 m thick) are saturated with gravel. Crushed stones and fragments are represented by limestones, quartz, silicon, limonites, sandstones, and rare bauxites.

The boulder content of the placer is 0.4 % (fraction +200 mm), the clay content is high (material with a fraction content of less than 0.01 mm > 50%). Gold is weakly rounded, and has a lumpy and lamellar shape, where about 70% of gold has a fineness of -0.5 mm.

The technological process of alluvium beneficiation comprises the following stages: disintegration and screening in a scrubber, beneficiation at deep and fine filling sluices. To purify sands inside the scrubber, water is supplied in the form of jets under the pressure

of 3-4 at. The amount of water supplied to the scrubber depends on the degree of sand density. The oversized product +20 mm (gal) is conveyed to the pebble dump by a conveyor. The undersized product -20 mm, enters the locks of deep and fine filling through the distributor where the sands are enriched. On stencils and mats, a rough concentrate is accumulated, a rinse of which is carried out once a day, then loaded into containers and redirected to the placer gold-concentrating site. The beneficiation tailings fraction -20 mm flows by the course of gravity into the dump.

To optimize the parameters of sand disintegration, a research study was conducted at a plant. The planning of the experiment was carried out using the Box-Wilson method (steep climb method). According to the analysis based on a-priori information, the main factors influencing the washing process are:

- speed of rotation of the scrubber;
- volume of initial nutrition (solid flow);
- the amount of water supply.

The content of the valuable component in the beneficiation tailings (mg/m<sup>3</sup>) was taken as the response function.

The following factors were examined:

- X1 - the scrubber speed rotation (10 rpm, variation interval - 2.5 rpm);
- X2 - the feed (1 m<sup>3</sup>/min, variation interval 0.25 m<sup>3</sup>/min);
- X3 - the amount of water supply (17 m<sup>3</sup>/min, variation interval 2 m<sup>3</sup>/min).

The experiment planning matrix is presented in Table 1.

The average value of the response function obtained from four experiments and conducted under the basic conditions was 145.5 mg/m<sup>3</sup>. The values of the regression coefficients are determined as follows:  $b_0=163.5$ ;  $b_1=2$ ;  $b_2=26$ ;  $b_3=-26.25$ . The statistical significance of the regression coefficients was assessed, and the following regression equation was obtained:  $y=163.5+26x_2-26.25x_3$ .

The data analysis shows that in order to reduce the loss of gold with beneficiation tailings during disintegration, it is necessary to leave the scrubber rotation speed at the base level, increase the amount of water supply and reduce the amount of initial nutrition.

It is recognized that the loss of metal with beneficiation tailings is affected not only by the preparatory equipment (in this case,



**Table 1 – Experiment planning matrix**

Characteristic	Factors			Response function	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	experimental	predicted
<b>Basic</b>	10	1	17		
<b>Variation interval</b>	2,5	0,25	2		
<b>Low</b>	7,5	0,75	15		
<b>High</b>	12,5	1,25	19		
1	-	-	-	170	163,75
2	+	-	-	162	163,75
3	-	+	-	226	215,75
4	+	+	-	201	215,75
5	-	-	+	116	111,25
6	+	-	+	102	111,25
7	-	+	+	134	163,25
8	+	+	+	197	163,25
<b>Basic</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>		
1	10	1	17	140	
2	10	1	17	147	
3	10	1	17	153	
4	10	1	17	142	

the disintegrator), but also by the type of the processing equipment itself.

An analysis of the gold distribution in relation to the size classes of beneficiation tailings demonstrated that the yield of the class -0.63+0 mm was about 50% with 75% of metal concentration.

In recent years, one of the most significant achievements in the field of mechanical enrichment of gold-bearing raw materials is the development and introduction of centrifugal gravitational apparatuses into industrial practices.

Over the course of the research investigation, a few studies on the enrichment of the beneficiation tailings at the Falcon separator and the Spirit screw lock were conducted. The advantages of a screw airlock use include: moving parts and drive devices are absent; hence, does not require highly qualified personnel; continuous unloading of the product is possible, can work in a wide range of pulp density, is not reliant upon to the purity of water [1].

The studies were carried out at the department of ITsMiM, in one operation. Regime parameters are recorded considering

the experience of working on similar raw materials [2].

It was determined that when using the Falcon centrifugal separator, 72.42% of gold with a content of 1354.1 mg/m<sup>3</sup> is extracted from the product with a size of -0.63 mm into a heavy fraction. The screw lock makes it possible to recover 39.73% of the metal with the gold concentrate of 863 mg/m<sup>3</sup>.

To address the limitations and problems associated with the acquisition of foreign-made equipment due to the imposed sanctions, it is recommended that a screw gateway is installed at the plant.

To determine the economic efficiency of a screw lock introduction for the enrichment scheme, calculations of capital investments and current costs were carried out. When calculating the increase in the marketable output due to the additional extraction of the metal, the selling price of gold per gram is assumed to be 3,500 rubles. The expected economic effect through the installation of a screw lock on the beneficiation tailings will be 7.6 million rubles for any one washing season. The project payback period is approximately 1.4 years.

# О ПОВЫШЕНИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТРУДНОПРОМЫВИСТЫХ РОССЫПЕЙ

*Муравьев В.Р.<sup>1</sup>, Алгебраистова Н.К.<sup>2</sup>, Прокопьев И.В.<sup>3</sup>, Комарова Е.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО АС «Прииск Дражный», РФ, п. Новая Калами.

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», РФ, Красноярск.

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет», РФ, Якутск.

Почти треть добываемого металла на территории Российской Федерации происходит из россыпных месторождений. Это обусловливается тем, что освоить аллювиальные месторождения дешевле для инвестора, проще технологически и экологически безопаснее. Однако сырьевая база россыпных месторождений с легкопромывистыми песками истощается, и в настоящее время предприятия работают с труднообогатимыми песками.

**Цель исследования** - снижение потерь золота при обогащении труднопромывистых песков россыпных месторождений.

Низкое извлечение золота из песков, в первую очередь, связано с высоким процентным содержанием глины (45-60 %). Сибирский регион располагает труднопромывистыми песками, причиной чего является наличие глины - до 80 %. Неполная дезинтеграция глины при обогащении на шлюзах приводит к потерям золота, которые достигают до 50 %. С целью повышения извлечения золота из труднопромывистых песков необходимо решить две задачи: повысить эффективность дезинтеграции песков, усовершенствовать технологическую схему обогащения золото-содержащих песков.

**Объект исследования** - труднопромывистые пески одного из месторождений Красноярского края.

Предметом исследования являются процессы дезинтеграции и обогащения песков.

Исследуемые пески представлены песчанистыми глинами с щебнем, гравием и галькой, составляющих 15-20 % объема породы. Связующая глина плотная, буроватого цвета. Песчаный материал (кварц полевошпатовый) находится в смеси с глиной и в отдельных слоях (мощностью до 0,5 м) насыщен гравием. Щебень и обломки представлены известняками, кварцем, кремнием, лимонитом, песчаниками, редко бобовыми бокситами.

Валунистость россыпи составляет 0,4 % (фракция +200 мм), глинистость высокая (материал с содержанием фракции менее 0,01 мм > 50 %). Золото слабоокатанное, имеет комковидную и пластинчатую форму, около 70 % золота имеет крупность -0,5 мм.

Технологическая схема обогащения песков на предприятии включает следующие переделы: дезинтеграцию и грохочение в одноставной скруббер-бутаре, обогащение на шлюзах глубокого и мелкого наполнения. Для размыва песков внутрь скруббера, через оросительную трубу подается в виде струй напорная вода под давлением 3-4 ат. Количество воды, подаваемой в скруббер, зависит от степени промывистости песков. Надрешетный продукт +20 мм (галя) конвейером направляется в галечный отвал. Подрешетный продукт -20 мм, через распределитель поступает на шлюзы глубокого (ШГН) и мелкого наполнения (ШМН), на которых производится обогащение песков. На трафаретах и ковриках ШГН и ШМН накапливается черновой концентрат, сполоск которого осуществляется один раз в сутки, загружается в автоконтейнеры и отправляется на ШОУ. Эфельная фракция -20 мм самотеком поступает в эфельный отвал.

На предприятии выполнено исследование по определению оптимальных параметров дезинтеграции труднопромывистых песков. Планирование эксперимента выполнено методом Бокса-Уилсона (метод крутого восхождения). Согласно анализу априорной информации основными факторами, влияющими на процесс промывки являются:

- скорость вращения скруббер-бутары;
- объем исходного питания (поток по твердому);
- количество воды.

В качестве функции отклика принято содержание ценного компонента в эфельном продукте (мг/м<sup>3</sup>).

## **Исследуемые факторы:**

X<sub>1</sub>-скорость вращения скруббер-бутары (10 об/мин., интервал варьирования – 2,5 об/мин);

X<sub>2</sub>-исходное питание (1 м<sup>3</sup>/мин, интервал варьирования 0,25 м<sup>3</sup>/мин);

X<sub>3</sub>-количество воды (17 м<sup>3</sup>/мин, интервал варьирования 2 м<sup>3</sup>/мин).

Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 1.

Среднее значение функции отклика из четырех опытов, полученное при базовых условиях, составило 145,5 мг/м<sup>3</sup>. Определены

**Таблица 1 - Матрица планирования эксперимента**

Параметры	Факторы			Значение функции отклика	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	экспериментальное	предсказанное
<b>Базовый</b>	10	1	17		
<b>Интервал</b>	2,5	0,25	2		
<b>Нижний</b>	7,5	0,75	15		
<b>Верхний</b>	12,5	1,25	19		
1	-	-	-	170	163,75
2	+	-	-	162	163,75
3	-	+	-	226	215,75
4	+	+	-	201	215,75
5	-	-	+	116	111,25
6	+	-	+	102	111,25
7	-	+	+	134	163,25
8	+	+	+	197	163,25
<b>Нулевой опыт</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>		
1	10	1	17	140	
2	10	1	17	147	
3	10	1	17	153	
4	10	1	17	142	

значения коэффициентов регрессии:  $a_0 = 163,5$ ;  $a_1 = 2$ ;  $a_2 = -26,25$ . Выполнена оценка статистической значимости коэффициентов регрессии, получено уравнение регрессии следующего вида:  $y = 163,5 + 26x_2 - 26,25x_3$ .

Из полученных данных следует, что для снижения потерь золота с эфелями при дезинтеграции необходимо оставить скорость вращения бутары на базовом уровне, количество воды увеличить и снизить объем исходного питания.

Известно, что на потери металла с эфелями влияет не только подготовительное оборудование (в данном случае – дезинтегратор), но и тип собственно обогащательного оборудования.

Для следующего этапа исследований отобрана проба эфелей крупностью -3,2 мм. Отбор проб в отвалах производился точечного горстевым способом метода конверта от точки боя через каждый метр.

Анализ распределения золота по классам крупности эфелей показал, что выход класса -0,63+0 мм составил около 50%, и содержится в нём 75 % металла.

В последние годы одним из наиболее крупных достижений в области механического обогащения золотосодержащего сырья является разработка и внедрение в промышленную практику центробежных гравитационных аппаратов.

В ходе работы выполнены исследования на обогатимость эфелевой фракции на сепараторе «Falcon» и винтовом шлюзе «Спирит». К достоинствам винтового шлюза относятся: отсутствие движущих частиц и приводных устройств; не требует высококвалифицированного персонала; непрерывная разгрузка продукта, работают в широком диапазоне плотности пульпы, не прихотливы к чистоте воды [1].

Исследования проводились на кафедре ОПИ ИЦМиМ, в одну операцию. Режимные параметры приняты с учётом опыта работы на аналогичном сырье [2].

Определено, что при использовании центробежного сепаратора Falcon из продукта крупностью -0,63мм извлекается в тяжёлую фракцию 72,42 % золота с содержанием 1354,1 мг/м<sup>3</sup>. Винтовой шлюз позволяет

извлечь 39,73% металла при содержании золота в концентрате 863 мг/м<sup>3</sup>.

В связи с введенными санкциями и проблемами приобретения оборудования иностранного производства на предприятии рекомендуется установить винтовой шлюз.

Для определения экономической эффективности внедрения в схему обогащения винтового шлюза, проведены расчеты капитальных вложений и текущих затрат. При расчете прироста товарной продукции за

счет дополнительного извлечения металла, принята цена реализации золота за грамм – 3 500 руб. Ожидаемый экономический эффект от установки винтового шлюза на эфелевом продукте составит 7,6 млн. рублей за промывочный сезон. Срок окупаемости проекта - 1,4 года.

### **Список литературных источников:**

- 1 Иванов, В. Д. Винтовые аппараты для обогащения руд и песков в России/ В. Д. Иванов, С. А. Прокопьев. – М.: ДАКСИ, 2000. – 239 с.
- 2 . Алгебраистова, Н. К., Обогащение благороднометалльного сырья на центробежных аппаратах / Н.К.Алгебраистова, А.В. Макшанин, Е.А. Бурдакова, А.С. Маркова // Цветные металлы .-2017.– №1.– с.18-23.

# MICROFLUIDICS AS A POSSIBLE DIRECTION OF DEVELOPMENT OF MINERAL PROCESSING AND RESEARCH METHODS

*Zashikhin A.*

IHHT SB RAS

One of the difficult problems on the way of dynamic development of techniques and technologies of mineral processing is the reduction of the size of valuable components and the technical and technological problems arising in this case. The lower particle size limit for effective enrichment, for example, by methods of gravitational separation is currently limited to the first tens of microns. All that remains for researchers when establishing the fact of presence of fine impurity of valuable component, for example, gold, is to resort to the choice of enrichment methods using environmentally unsafe technologies, and also seek to reduce the size and miniaturization of separation devices, for example, hydrocyclones with diameter up to 10 mm [1], planning to increase their efficiency with small particles in the search for new solutions.

The movement and separation of mineral particles of micron and submicron sizes can be studied by microfluidics methods. Microfluidics as an interdisciplinary science considers the motion of fluids and particles of different nature with sizes from the first tens of microns to fractions of nanometers and could be fundamental to explore the possibility of using the knowledge already obtained in this direction in solving problems of gravity concentration, classification, and flotation.

Among the main approaches that can help in the study of the mechanisms of particle separation, which are typical of the enrichment methods used in practice, are the following: the possibility of alignment of trajectories of moving particles or their focusing and separation due to inertial forces; observation of mixing processes of reagents, bubbles and particles at a fundamentally different level; using the monolayer principle for particle separation; alternate application of different energetic influences or analysis of each particle by piece-by-piece sampling, eliminating the effect of chaotic motion, and others.

Considering the functionality of microfluidics for medicine and biology, the similarity of its purpose with the procedures common in one way or another in mineral processing draws attention. Thus, the authors [2] suggest ways of classifying microfluidic devices (transparent chips with a particular structure of microchannels) according to their functional purpose: sorting and separation of particles, focusing and retention of particles, cultivation of biological objects, sample preparation. All of the above can be easily referred to the tasks and operations of mineral processing. Including the cultivation of bioobjects, for example, in the development and research of bacterial leaching. In the bioobject cultivation section,

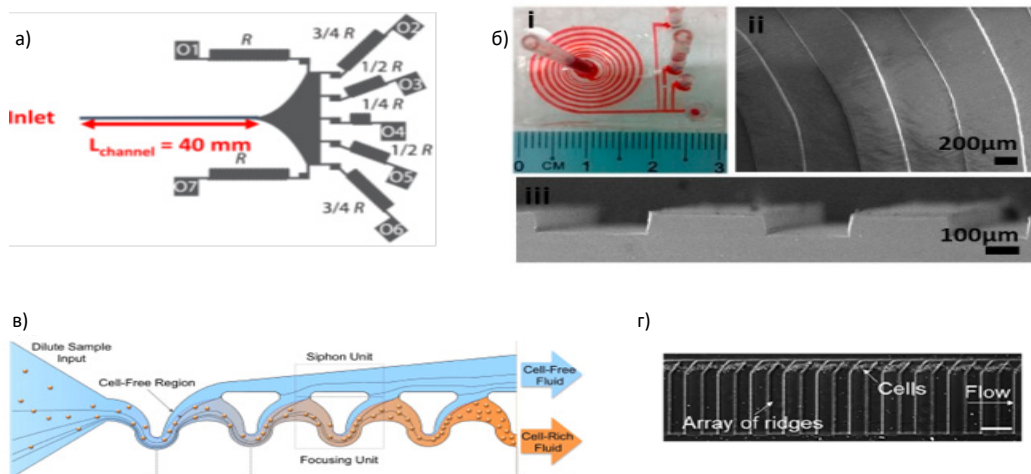


Figure - Some typical solutions of microfluidics devices for particle separation, where a) - scheme of laboratory on chip for classification of micron particles [3], b) - spiral microclassifier [5], c) - scheme of thickener on chip [7], d) - ridge array (similarity of ladder stencil) to enhance the effect of classification of micron particles [6]

there can be, for example, conventional mixing, contacting, scrubbing, grinding, energy impact, flotation, classification, etc.

The similarities in the approaches used in different disciplines can also be noted on the practical side. For example, chips with channel geometry resembling pneumatic and hydraulic multichamber classifiers are investigated for classifying ash, cement, limestone and silica particles in the size range from 30  $\mu\text{m}$  to about 1  $\mu\text{m}$  [3]. Devices with spiral channels [4,5], resembling miniature screw sluices and separators with a flow width of 0.1 mm, are used to separate micron-sized blood particles. The efficiency of separating 100  $\mu\text{m}$  particles from the initial mixture of -700+50  $\mu\text{m}$  particle size class using the same type of repeating ridges (ridge array) with a height and pitch of about 100  $\mu\text{m}$ , located across the flow with an inclination towards the flow direction [6], increases significantly. These devices resemble widespread ladder stencils and mats for sluice technology of extraction of heavy minerals from placer deposits. Parallels can also be drawn for dewatering operations in terms of technological problems, for example, thickening up to 500 times of polystyrene particles of 5-15 microns by passing through the channels of a siphon device with channel sizes from first to hundreds of microns [7].

However, the elements of similarity shown above between the considered means of microfluidics and gravity separation methods, should be critically considered in connection with the specific effects appearing in narrow channels. Among them there are examples of flow pulsation effect on focusing (concentration)

in the near wall area of the channels [8] and alignment of particle trajectories in the channels of labyrinth [9] and multi-coil [10] types.

At the same time described in [11] abundance of methods of separation of micron and submicron particles including filtration, inertial focusing (concentration), thermophoresis, diffusiophoresis, magnetophoresis, acoustophoresis, optical tweezers, electrophoresis, dielectrophoresis and others allows to judge about possibility of development of new direction of mineral particle microfluidics for enrichment of minerals.

### Conclusions.

In the present report the accent is made on a new dynamically developing discipline - microfluidics, which is of interest for medicine, biology, pharmacology, nanotechnology, analytical chemistry, etc.

The development of the "lab-on-a-chip" principle, typical for microfluidics, to the performance requirements similar or typical of the generally accepted approaches to mineral processing studies could significantly expand the capabilities of traditionally used sieve analysis, hydrocycloning, slurry analysis (АДАП), sedimentation (stripping), etc.

The isolation of particles of narrow size classes of the first microns and submicron sizes of various minerals from natural and technological samples, as well as a wide possibility of in situ manipulation with them by means of microfluidics would allow to investigate enrichment processes and separation mechanisms more deeply.

### List of literature

- 1 Дик И., Миньков Л.Л. Особенности течения высококонцентрированной суспензии в гидроциклоне // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 4. С. 431.
- 2 Кухтевич, И.В. Микрофлюидные устройства для исследования клеток (Обзор)/И.В. Кухтевич, А.А.Евстратов, А.С. Букатин//Научное приборостроение, 2013, том23, №4, с.66-75
- 3 Kumar, A., Lewis, P., Balonis, M., Di Carlo, D., Sant, G. On the application of inertial microfluidics for the size-based separation of polydisperse cementitious particulates. *Front. Mater.* 2015, 2, 48.
- 4 Caffiyar, M.Y., Lim, K.P., Basha, I.H.K., Hamid, N.H., Cheong, S.C., Ho, E.T.W. Label-free, high-throughput assay of human dendritic cells from whole-blood samples with microfluidic inertial separation suitable for resource-limited manufacturing. *Micromachines* 2020, 11, 514.
- 5 Guzniczak, E., Otto, O., Whyte, G., Chandra, T., Robertson, N.A., Willoughby, N. Jimenez, M., Bridle, H. Purifying stem cell-derived red blood cells: A high-throughput label-free downstream processing strategy based on microfluidic spiral inertial separation and membrane filtration. *Biotechnol. Bioeng.* 2020, 117, 2032–2045.
- 6 Jeon, H., Lee, D.H., Jundi, B., Pinilla-Vera, M., Baron, R.M., Levy, B.D., Voldman, J., Han, J. Fully automated, sample-to-answer leukocyte functional assessment platform for continuous sepsis monitoring via microliters of blood. *ACS Sens.* 2021, 6, 2747–2756.
- 7 Martel, J.M.; Smith, K.C.; Dlamini, M.; Pletcher, K.; Yang, J.; Karabacak, M.; Haber, D.A.; Kapur, R.; Toner, M. Continuous flow microfluidic bioparticle concentrator. *Sci. Rep.* 2015, 5, 1–12.
- 8 Vishwanathan, G.; Juarez, G. Inertial focusing in planar pulsatile flows. *J. Fluid Mech.* 2021, 921, R1.
- 9 Syverud, B.C.; Lin, E.; Nagrath, S.; Larkin, L.M. Label-free, high-throughput purification of satellite cells using microfluidic inertial separation. *Tissue Eng. Part C Methods* 2018, 24, 32–41.
- 10 Di Carlo, D. Irimia, R. Tompkins, and M. Toner. Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannels. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 18892. 2007.
- 11 Se-woon Choe, B. Kim, M. Kim, Progress of Microfluidic Continuous Separation Techniques for Micro-/Nanoscale Bioparticles. *Biosensors* 2021, 11, 464.

# МИКРОФЛЮИДИКА КАК ВОЗМОЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Зашихин А.В.

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск

Одной из сложных задач ставшей на пути динамического развития техники и технологий обогащения стало уменьшение крупности частиц ценных компонентов и возникающих из-за этого технических и технологических проблем. Нижний предел крупности эффективного обогащения, например, гравитационными методами в настоящий момент ограничен первыми десятками микрон. Все что остается исследователям при установлении факта о тонкой вкрапленности ценного компонента, например, золота это прибегать при выборе методов обогащения к помощи экологически нагруженных технологий, а так же стремиться к уменьшению размеров и миниатюризации разделительных устройств, например, гидроциклонов диаметром до 10 мм [1], рассчитывая на повышение эффективности их работы с тонкими фракциями.

Движение и условия разделения минеральных частиц микронных и субмикронных размеров могут быть изучены методами микрофлюидики. Микрофлюидика как междисциплинарная наука рассматривает движение жидкостей и частиц различной природы с размерами от первых десятков микрон до долей нанометров и могла бы стать осно-

вополагающей для изучения возможности использования уже полученных в данном направлении знаний при решении проблем гравитационного обогащения, классификации, и флотации.

Среди основных подходов, которые могут помочь при изучении механизмов сепарации частиц, характерных применяемым на практике методам обогащения следует отметить: возможность выравнивать траектории движущихся частиц или фокусировать и разделять их благодаря возникновению инерционных сил; на принципиально ином уровне наблюдать за процессами смешивания реагентов, пузырьков и частиц; использовать принцип монослойности к разделяемым частицам; попеременно оказывать различное энергетическое воздействие или производить анализ каждой частицы методом переборки, исключив эффект хаотического движения и др.

Рассматривая функционал средств микрофлюидики для медицины и биологии привлекает внимание сходство их назначения с процедурами распространенными, так или иначе, в обогащении минерального сырья. Так авторы [2] предлагают способы классификации микрофлюидных устройств (прозрач-

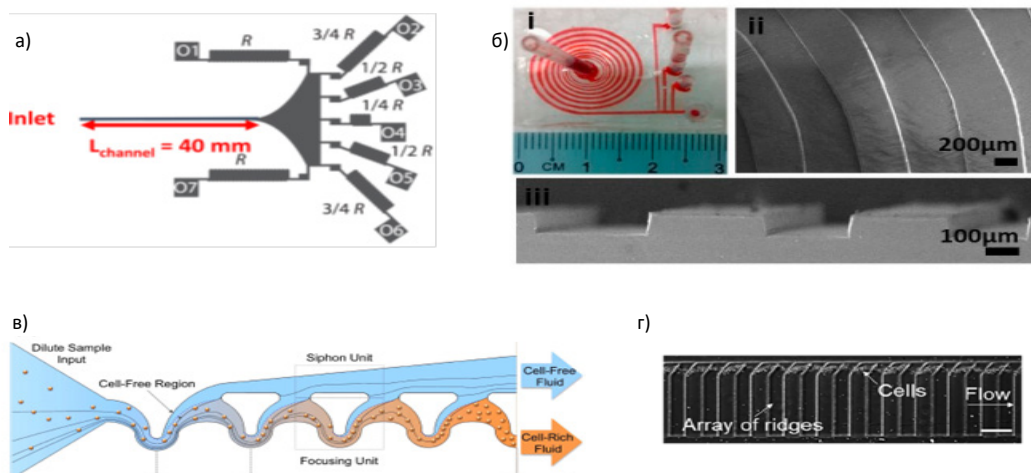


Рисунок – Некоторые типовые решения устройств микрофлюидики для разделения частиц, где а) – схема лаборатории на чипе для классификации микронных частиц [3], б) – спиральный микроклассификатор [5], в) – схема сгустителя на чипе [7], г) – микро гребенки (подобие лестничного трафарета) для усиления эффекта классификации микронных частиц [6].

ные чипы с определенной структурой микроканалов) по функциональному назначению: сортировка и разделение частиц, фиксация и удержание частиц, культивирование биологических объектов, пробоподготовка. Все перечисленное без затруднений можно отнести к задачам и операциям обогащения минерального сырья. В том числе и культивирование биообъектов, например, при разработке и исследовании бактериального выщелачивания. На месте культивирования могут быть, например, и привычная агитация, контактирование, протирка, измельчение, энергетическое воздействие, флотация, классификация, и др.

Сходство применяемых подходов между дисциплинами можно отметить и со стороны конструктивных решений. Так для разделения частиц золы, цемента, известняка и кремния по крупности от 30 мкм до около 1 мкм исследуются чипы с геометрией каналов напоминающей пневматические и гидравлические многокамерные классификаторы [3]. Для разделения частиц крови микронных размеров используют устройства с закрученными в спираль каналами [4,5], напоминающие миниатюрные винтовые шлюзы и сепараторы с шириной проточной части желоба 0,1 мм. Существенно повышают эффективность выделения частиц крупностью 100 мкм из исходной смеси класса крупности -700+50 мкм с помощью однотипных повторяющихся неровностей в форме гребней высотой и шагом порядка 100 мкм расположенных поперек потока с наклоном в сторону его направления течения [6]. Данные устройства напоминают широко распространенные лестничные трафареты и ковры для шлюзовой технологии извлечения тяжелых минералов из россыпей. По технологическим задачам можно провести параллели и для операций обезвоживания, например, сгущение до 500 раз частиц полистирола крупностью 5-15 мкм посредством проточного перемещения через каналы сифонного устройства с размерами каналов от первых до сотни микрон [7].

Однако, показанные выше элементы сходства между рассматриваемыми средствами микрофлюидики и гравитационными методами обогащения, должны крити-

чески быть рассмотрены в связи с проявляющимися в узких каналах специфическими эффектами. Среди них можно привести примеры влияния пульсаций потока на фокусировку (концентрирование) в пристеночной области каналов [8] и выравнивания траекторий движения частиц в каналах лабиринтного [9] и многовиткового [10] типов.

Вместе с тем описываемое обилие в работе [11] способов разделения частиц микронных и субмикронных размеров среди которых фильтрация, инерционная фокусировка (концентрация), термофорез, диффузиофорез, магнитофорез, акустофорез, оптический пинцет, электрофорез, диэлектрофорез и др. позволяет судить о возможности развития нового направления исследований микрофлюидики минеральных частиц для обогащения минерального сырья.

### **Выводы.**

В настоящем сообщении сделан акцент на новую динамично развивающуюся дисциплину - микрофлюидику интерес к которой проявляется со стороны медицины, биологии, фармакологии, нанотехнологии, аналитической химии, и др.

Развитие типового для микрофлюидики принципа «лаборатория на чипе» до требований по производительности близких или характерных общепринятым подходам к исследованиям обогатимости минерального сырья могло бы позволить существенно расширить возможности используемых традиционно ситового анализа, гидроциклонирования, шламового анализа (АДАП), седиментации (отмучивание) и др.

Обособленное выделение частиц узких классов крупности первых микрон и субмикронных размеров различных минералов из природных и технологических проб, а так же широкая возможность манипуляций с ними *in situ* с помощью средств микрофлюидики позволили бы более глубоко исследовать обогатительные процессы и сепарационные механизмы.

### **Список литературы**

- 1 Дик И., Миньков Л.Л. Особенности течения высококонцентрированной суспензии в гидроциклоне // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 4. С. 431.
- 2 Кухтевич, И.В. Микрофлюидные устройства для исследования клеток (Обзор)/И.В. Кухтевич, А.А.Евстратов, А.С. Букатин//Научное приборостроение, 2013, том23, №4, с.66-75
- 3 Kumar, A., Lewis, P., Balonis, M., Di Carlo, D., Sant, G. On the application of inertial microfluidics for the size-based separation of polydisperse cementitious particulates. *Front. Mater.* 2015, 2, 48.



- 4 Caffiyar, M.Y., Lim, K.P., Basha, I.H.K., Hamid, N.H., Cheong, S.C., Ho, E.T.W. Label-free, high-throughput assay of human dendritic cells from whole-blood samples with microfluidic inertial separation suitable for resource-limited manufacturing. *Micromachines* 2020, 11, 514.
- 5 Guzniczak, E., Otto, O., Whyte, G., Chandra, T., Robertson, N.A., Willoughby, N. Jimenez, M., Bridle, H. Purifying stem cell-derived red blood cells: A high-throughput label-free downstream processing strategy based on microfluidic spiral inertial separation and membrane filtration. *Biotechnol. Bioeng.* 2020, 117, 2032–2045.
- 6 Jeon, H., Lee, D.H., Jundi, B., Pinilla-Vera, M., Baron, R.M., Levy, B.D., Voldman, J., Han, J. Fully automated, sample-to-answer leukocyte functional assessment platform for continuous sepsis monitoring via microliters of blood. *ACS Sens.* 2021, 6, 2747–2756.
- 7 Martel, J.M.; Smith, K.C.; Dlamini, M.; Pletcher, K.; Yang, J.; Karabacak, M.; Haber, D.A.; Kapur, R.; Toner, M. Continuous flow microfluidic bioparticle concentrator. *Sci. Rep.* 2015, 5, 1–12.
- 8 Vishwanathan, G.; Juarez, G. Inertial focusing in planar pulsatile flows. *J. Fluid Mech.* 2021, 921, R1.
- 9 Syverud, B.C.; Lin, E.; Nagrath, S.; Larkin, L.M. Label-free, high-throughput purification of satellite cells using microfluidic inertial separation. *Tissue Eng. Part C Methods* 2018, 24, 32–41.
- 10D. Di Carlo, D. Irimia, R. Tompkins, and M. Toner. Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannels. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 18892. 2007.
- 11 Se-woon Choe, B. Kim, M. Kim, Progress of Microfluidic Continuous Separation Techniques for Micro-/Nanoscale Bioparticles. *Biosensors* 2021, 11, 464.

# Section "Non-ferrous metallurgy, rare and precious metals"

## Секция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов»

### HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF DOUBLE REFRACTORY GOLD ORES

*Golovkin D.I.<sup>1</sup>, Dizer O.A.<sup>1</sup>, Shklyaev Yu.E.<sup>1</sup>, Rogozhnikov D.A.<sup>1</sup>*

Scientific laboratory of advanced technologies for the complex processing of mineral and technogenic raw materials of non-ferrous and ferrous metals, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

**Abstract.** The results of studies on hydrometallurgical processing of double refractory gold ores with subsequent cyanidation of the leaching cake are presented. Alkaline leaching has been proposed to remove antimony. To break the sulfide matrix, a method of nitric acid leaching is proposed.

**Key words:** nitric acid, gold, double refractory concentrate, leaching, pyrite, arsenopyrite.

#### introduction

In the modern gold mining industry, the problem of extracting gold from technologically refractory raw materials is the most important, namely, these include the bulk of gold-sulfide ores. As is known, in refractory gold ores and concentrates, most of the gold is associated with sulfides, while a significant part of it is usually present in the form of so-called invisible gold. It was revealed [1] that invisible gold is present in sulfides in two main forms - in the form of nanoparticles with a particle size of less than 5-10 nm and in the form of solid solutions in sulfides. It has been established that the quantitative content of invisible gold in pyrite directly correlates with the content of arsenic [2]. Another important feature of finding invisible gold in pyrite grains is the uneven distribution of arsenic and gold over the grain cross section. A thin peripheral layer of pyrite grains is enriched in arsenic, forming arsenic pyrite. It is in it that the bulk of the gold is often concentrated. In arsenopyrite, invisible gold, as in pyrite, can also be present in the simple form of nanoparticles and in the oxidized state [3].

Many refractory sulfide ores contain dispersed carbonaceous matter containing organic carbon. It is known that natural carbonaceous matter has a high sorption activity with respect to the gold-cyanide complex (the "preg-robbing" effect), which

makes carbonaceous ores a difficult object for cyanidation [4]. The fine dispersion of gold in sulfides further complicates its extraction; therefore, ores of this type are commonly referred to as double refractory ores. In order to ensure the access of cyanide ions to gold, oxidative destruction (breaking) of sulfides is used. The main technologies in the global gold recovery industry used to open gold sulfide raw materials are: oxidative roasting, bacterial and autoclave oxidation. To intensify hydrometallurgical processes, methods of preliminary ultrafine grinding are also used.

Roasting is an economical way to process refractory gold ores. However, with the inevitable pollution of the environment, arsenic and sulfur emissions make the process less attractive. Ultrafine grinding of sulfide-carbonaceous raw materials in most cases leads to a multiple increase in gold preg-robbing during cyanidation [5]. The use of autoclave leaching is related to very big capital spending, which leads to an increase in the cost of recoverable valuable components; it is also far from always possible to avoid preg-robbing. The bacterial method is characterized by lower capital costs, but has significant disadvantages: the process provides complete oxidation of arsenopyrite only, while pyrite is oxidized much worse, resulting in an increase in cyanide consumption during subsequent cyanidation.

**Table 1 - Chemical composition of refractory gold-sulfide flotation concentrate**

Component, %										
Fe	S	As	Sb	Al	Zn	Cu	Se	Zr	Au, g/t	Ag, g/t
20,45	18,66	6,34	2,55	4,67	0,51	0,23	0,05	0,01	25,11	3,48

A promising method is atmospheric leaching using nitric acid, which has a number of advantages:

- high thermal effect of sulfide oxidation reactions;
- released nitrous gases in a mix with oxygen can be used to oxidize sulfides to sulfates and then to regenerate the acid;
- high values of oxidizing potential in comparison with the most common sulfuric and hydrochloric acid reagents;
- intensive formation and dissolution of metal sulfates due to the high rate of oxidation of sulfides.

The listed advantages of using nitric acid for the opening of sulfides, in comparison with other oxidizing agents, provide a high intensity of the process and the completeness of metals extraction with a limited consumption of reagents.

Capture of exhaust nitrous gases makes it possible to achieve a significant reduction in the negative impact of nitrogen oxides on the environment, and due to their use in the regeneration of nitric acid, it is possible to reduce material costs by returning it to the process.

The purpose of this work was to study the processing of refractory gold sulfide raw materials under atmospheric conditions with an increase in the degree of gold extraction.

### Materials and methods of research

The studied raw material was a refractory gold-sulfide flotation concentrate with a fineness of 90% of the -0.040 mm class. Elemental analysis was performed by X-ray fluorescence spectrometry on CPM-35 and XRF 1800 instruments (Table 1). To determine the amount of noble metals in the studied material, the assay method of analysis was used.

The phase analysis of the raw materials under study was performed on an XRD-7000 Shimadzu diffractometer. The main minerals are: pyrite ( $\text{FeS}_2$ ); arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ); muscovite ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ); quartz ( $\text{SiO}_2$ ), stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

Since the concentrate contains antimony, which makes it difficult to conduct processes, it was decided to carry out a preliminary stage of

deantimonying the concentrate.

Experiments on sulfide-alkaline leaching of antimony were carried out for 60 min in a glass reactor with constant stirring at 400 rpm. In the leaching solution, the concentration of NaOH was  $40 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  was  $100 \text{ g/dm}^3$ . The solution was heated to  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  and a weighed amount of flotation concentrate (20 g) was added at L:S = 6:1. At the end of the experiment, the pulp was filtered, the solutions were analyzed using an Analytik Jena novAA 300 atomic absorption spectrometer. Extraction into the solution was: Sb – 93,7 %, S – 54,5 %. The leaching cake was washed with distilled water, dried, weighed, and sent for assay analysis. Next, the cake was sent to nitric acid leaching.

Laboratory experiments on nitric acid leaching were carried out in a  $200 \text{ cm}^3$  round-bottom glass reactor with holes for supplying nitric acid, air, temperature control, and removing nitrous gases through a water-cooled reflux condenser. The process of nitric acid leaching of the gold-bearing concentrate was carried out under the following parameters: nitric acid concentration  $7 \text{ mol/dm}^3$ , liquid to solid ratio 8:1, duration 60 min. Stirring was carried out using a magnetic stirrer rotating at 400 rpm. At the beginning, a weighed portion of the concentrate was pulped in water, then nitric acid was gradually poured in, and air was continuously supplied to the reactor at a rate of  $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ . At the end of the experiment, the pulp was filtered, the solutions were analyzed using an Analytik Jena novAA 300 atomic absorption spectrometer, the leaching cake was washed with distilled water, dried, weighed, and sent for X-ray fluorescence analysis on an Axios MAX spectrometer (PANalytical). After analysis, the gold-bearing cake was sent for cyanidation. At the same time, the following indicators were achieved for extraction into solution: Fe – 99,5 %, As – 97,3 %, S – 91,5 %.

Elemental sulfur and antimony compounds present in the cake cover the gold exposed at the stage of nitric acid leaching with thin films, which creates diffusion difficulties and reduces the extraction of gold into the cyanide solution. As a result, about one third of the gold remains in cyanidation tailings. This type of stubbornness

is typical for many ores mined at the deposits of the Krasnoyarsk Territory, therefore, solving the problem of gold extraction will create prospects for increasing the complexity of using raw materials and involving even more stubborn types of it in the processing process.

The process of sulfide leaching was carried out in a 2 M sodium sulfide solution [6] at a ratio L:S = 8:1, a temperature of 75 °C, a stirring speed of 400 rpm, and a process duration of 60 min. The cake was filtered and washed twice with 0,5 M sodium hydroxide solution and twice with distilled water. The cake was dried to constant weight at 80 °C, ground, averaged, and analyzed. As a result, it was found that the recovery of sulfur and antimony from the nitric acid leaching cake into the sodium sulfide solution exceeded 95 and 99 %, respectively. The total through extraction of gold from the initial concentrate into the resin phase and into the cyanide solution reached more than 90 %. Gold was isolated from cyanide solutions by cementation or sorption methods.

Our further research is related to the possibility of increasing the degree of gold recovery due to the passivation of carbonaceous matter in such materials of double refractory

### Conclusions

Nitric acid leaching can be considered as one of the promising ways to involve in the processing of various types of polymetallic refractory sulfide raw materials of non-ferrous metals, along with autoclave, bacterial, roasting and other technologies that are widely used and used in industry.

Providing a high intensity of the processes of breaking sulfide raw materials under atmospheric conditions, it is possible to extract non-ferrous metals into solutions with their further selective isolation into finished products and release gold from the sulfide matrix of its host minerals.

In the course of the research, it was proposed to carry out preliminary sulfide-alkaline leaching of antimony. Extraction into the solution was: Sb – 93,7 %, S – 54,5 %. Experiments were carried out on nitric acid leaching of antimony-free cake in order to break the sulfide matrix of gold-bearing minerals - pyrite and arsenopyrite. The following recovery rates were achieved: Fe – 99,5 %, As – 97,3 %, S – 91,5 %.

To ensure the reduction of gold losses during the processing of nitric acid leaching cakes, a method of alkaline leaching was proposed with the following parameters: L:S ratio = 8:1, temperature 75 °C, 2 M sodium sulfide solution with a process duration of 60 min. The extraction of sulfur and antimony exceeded 95 and 99 % respectively. The total through extraction of gold from the initial concentrate into the resin phase and into the cyanide solution reached more than 90 %.

The study was financially supported by the Russian Science Foundation project No. 22-79-10290. The study of the chemical and phase compositions of the starting material was carried out within the framework of the State Assignment of the Russian Federation under Grant No. 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

### Literature

- 1 Reich M. et al. Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. Elsevier, 2005. Vol. 69, № 11. P. 2781–2796.
- 2 Palenik C.S. et al. "Invisible" gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *Am. Mineral. Mineral Soc America*, 2004. Vol. 89, № 10. P. 1359–1366.
- 3 Zhou Y.J., Wang K. Gold in the Jinya Carlin-type deposit: characterization and implications // *J. Miner. Mater. Charact. Eng. Scientific Research Publishing*, 2003. Vol. 2, № 02. P. 83.
- 4 Tan H., Feng D., Deventer J. Effect of carbonaceous coatings on preg-robbing of chalcopyrite. // *Hydrometallurgy 2003: 5 th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie*. 2003. P. 35–48.
- 5 Chryssoulis, S. L. Mineralogical investigation of gold ores / S. L. Chryssoulis, J. McMullen // *Developments in Mineral Processing* / ed. M. D. Adams, B. A. Wills. – 2005. – Vol. 15. – P. 21–72.
- 6 Chubarov A.V., Belousova N.V., Kazachenko A.S. Behaviour of Antimony (III,V) Sulfides in Alkaline Sulfide Containing Solutions // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2009. V.2 (2). P.165–172.

# ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

*Головкин Д.И.<sup>1</sup>, Дизер О.А.<sup>1</sup>, Шкляев Ю.Е.<sup>1</sup>, Рогожников Д.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по гидрометаллургической переработке золотосодержащего концентрата двойной упорности с последующим цианированием кека выщелачивания. Для удаления сурьмы предложено щелочное выщелачивание. Для вскрытия сульфидной матрицы предложен способ азотнокислотного выщелачивания.

**Ключевые слова:** азотная кислота, золото, концентрат двойной упорности, выщелачивание, пирит, арсенопирит.

## Введение

В современной золотодобывающей промышленности проблема извлечения золота из технологически упорного сырья является наиболее важной, а именно к таким относится основная часть золото-сульфидных руд. Как известно, в упорных золотосодержащих рудах и концентратах большая часть золота ассоциирована с сульфидами, при этом значительная его часть обычно присутствует в виде так называемого невидимого золота. Выявлено [1], что невидимое золото присутствует в сульфидах в двух основных формах – в виде наночастиц крупностью менее 5-10 нм и в виде твердых растворов в сульфидах. Установлено, что количественное содержание невидимого золота в пирите напрямую коррелирует с содержанием мышьяка [2]. Другой важной особенностью нахождения невидимого золота в зернах пирита является неравномерное распределение мышьяка и золота по сечению зерна. Тонкий периферийный слой зерна пирита обогащен мышьяком, образуя мышьяковистый пирит. Именно в нем часто концентрируется основная масса золота. В арсенопирите невидимое золото, как и в пирите, может присутствовать также в простом виде наночастиц и в окисленном состоянии [3].

Во многих упорных сульфидных рудах присутствует рассеянное углистое вещество, содержащее органический углерод. Известно, что природное углистое вещество обладает высокой сорбционной активностью по отношению к золотоцианистому комплексу (эффект «прег-роббинга»), что делает углистые руды сложным объектом для цианирования [4]. Тонкая диспергация золота в сульфидах еще более осложняет его извлечение, поэтому руды подобного типа принято называть рудами двойной упорности. С целью обеспечения доступа цианид-ионов к золоту применяют окислительное разрушение (вскрытие) сульфидов. Основными техноло-

гиями в мировой золотоизвлекательной промышленности, применяемыми для вскрытия золотосульфидного сырья, являются: окислительный обжиг, бактериальное и автоклавное окисление. Для интенсификации гидрометаллургических процессов также используют методы предварительного сверхтонкого измельчения.

Обжиг является экономичным способом переработки упорных золотосодержащих руд. Однако, с неизбежным загрязнением окружающей среды выбросами мышьяка и серы делают процесс менее привлекательным. Сверхтонкое измельчение сульфидно-углистого сырья в большинстве случаев приводит к многократному увеличению прег-роббинга золота при цианировании [5]. Применение автоклавного выщелачивания является капиталоемким, что приводит к увеличению себестоимости извлекаемых ценных компонентов; также далеко не всегда удается избежать прег-роббинга. Бактериальный метод характеризуется меньшими капитальными затратами, но имеет существенные недостатки: процесс обеспечивает полное окисление лишь арсенопирита, тогда как пирит окисляется значительно хуже, вследствие чего повышается расход цианидов при последующем цианировании.

Перспективным способом является атмосферное выщелачивание с применением азотной кислоты, обладающей рядом преимуществ:

- высокий тепловой эффект реакций окисления сульфидов;
- выделяющиеся при взаимодействии азотной кислоты с сульфидами нитрозные газы в смеси с кислородом можно использовать для окисления сульфидов до сульфатов и последующей регенерации кислоты;
- высокие значения окислительного потенциала по сравнению с наиболее

**Таблица 1 – Химический состав упорного золото-сульфидного флотационного концентрата**

Содержание, масс. %										
Fe	S	As	Sb	Al	Zn	Cu	Se	Zr	Au, г/т	Ag, г/т
20,45	18,66	6,34	2,55	4,67	0,51	0,23	0,05	0,01	25,11	3,48

распространенными серно- и серноокисными реагентами;

- интенсивное образование и растворение сульфатов металлов вследствие высокой скорости окисления сульфидов.

Перечисленные преимущества использования азотной кислоты для вскрытия сульфидов, в сравнении с другими окислителями, обеспечивают высокую интенсивность процесса и полноту вскрытия металлов при ограниченном расходе реагентов.

Улавливание отходящих нитрозных газов позволяет достичь существенного уменьшения негативного влияния оксидов азота на окружающую среду, а за счет их использования при регенерации азотной кислоты удается снизить материальные затраты, возвращая ее в процесс.

Целью данной работы является исследование процесса переработки упорного золотосульфидного сырья в атмосферных условиях с повышением степени извлечения золота.

### Материалы и методы исследования

Исследуемое сырьё представляло собой упорный золото-сульфидный флотационный концентрат крупностью 90 % класса -0,040 мм. Элементный анализ проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборах СРМ-35 и XRF 1800 (таблица 1). Для определения количества благородных металлов в изучаемом материале использовали пробирный метод анализа.

Фазовый анализ изучаемого сырья выполнен на дифрактометре XRD-7000 "Shimadzu". Основными минералами являются: пирит ( $\text{FeS}_2$ ); арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ); мусковит ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ); кварц ( $\text{SiO}_2$ ), стибнит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

Так как концентрат содержит сурьму, затрудняющую ведение процессов, было решено провести предварительную стадию обесурьмянивания концентрата.

Эксперименты по сульфидно-щелочно-му выщелачиванию сурьмы проводили в течение 60 минут в стеклянном реакторе при постоянном перемешивании 400 об/мин. В выщелачивающем растворе концентрация

$\text{NaOH}$  составляла 40 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{S}$  – 100 г/дм<sup>3</sup>. Раствор нагревали до 50 °С и добавляли навеску флотоконцентрата – 20 г, при Ж:Т=6:1. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, растворы анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Analytik Jena novAA 300. Извлечение в раствор составило: Sb – 93,7 %, S – 54,5 %. Кек выщелачивания промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и направляли на пробирный анализ. Далее обесурьмянистый кек направляли на азотнокислотное выщелачивание.

Лабораторные эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию проводили на установке, состоящей из круглодонного стеклянного реактора объемом 200 см<sup>3</sup>, имеющего отверстия для подачи азотной кислоты, воздуха, контроля температуры и вывода нитрозных газов через водоохлаждаемый обратный холодильник. Процесс азотнокислотного выщелачивания золотосодержащего концентрата проводили при следующих параметрах: соотношении Ж:Т = 8:1, концентрация  $\text{HNO}_3$  = 7 моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность 60 мин. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки, вращающейся со скоростью 400 об/мин. В начале навеску концентрата распульповывали в воде, затем постепенно заливали азотную кислоту, также в реактор непрерывно подавали воздух со скоростью 5 дм<sup>3</sup>/мин. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, растворы анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Analytik Jena novAA 300, кек выщелачивания промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и направляли на рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре Axios MAX фирмы PANalytical. После анализа, золотосодержащий кек поступал на цианирование. При этом достигнуты следующие показатели по извлечению в раствор: Fe – 99,5 %, As – 97,3 %, S – 91,5 %.

Элементарная сера и соединения сурьмы, присутствующие в кеке, покрывают вскрытые на стадии азотнокислотного выщелачивания золотины тонкими пленками, что создает диффузионные затруднения и снижает извлечение золота в цианистый раствор. В

результате порядка одной трети золота остаётся в хвостах цианирования. Подобный вид упорности характерен для многих руд, добываемых на месторождениях Красноярского края, поэтому решение проблемы извлечения золота создаст перспективы для повышения комплексности использования сырья и вовлечения в процесс переработки еще более упорных его видов.

Процесс сульфидного выщелачивания проводили в 2 М растворе сернистого натрия [6] при соотношении Ж:Т = 8:1, температуре 75 °С, скорости перемешивания 400 об/мин и продолжительности процесса 60 мин. Кек отфильтровывали и промывали два раза 0,5 М раствором гидроокиси натрия и два раза дистиллированной водой. Кек высушивали до постоянной массы при температуре 80 °С, измельчали, усредняли и анализировали. В результате было установлено, что извлечение серы и сурьмы из кека азотнокислотного выщелачивания в раствор сернистого натрия превысило 95 и 99 % соответственно. Суммарное сквозное извлечение золота из исходного концентрата в фазу смолы и в цианистый раствор достигало более 90 %. Золото из цианистых растворов выделяли методами цементации или сорбции.

Дальнейшие наши исследования связаны с возможностью повышения степени извлечения золота за счет пассивации углисто-го вещества в подобных материалах двойной упорности.

### Выводы

Азотнокислотное выщелачивание может рассматриваться как один из перспективных способов вовлечения в переработку различных видов полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов наряд-

ду с широко распространенными и используемыми в промышленности автоклавными, бактериальными, обжиговыми и прочими технологиями.

Обеспечивая высокую интенсивность процессов вскрытия сульфидного сырья в атмосферных условиях, удастся извлекать цветные металлы в растворы с их дальнейшим селективным выделением в готовую продукцию и высвобождать золото из сульфидной матрицы вмещающих его минералов.

В ходе исследований предложено проводить предварительное сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмы. Извлечение в раствор составило: Sb - 93,7 %, S - 54,5 %. Проведены эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию обессурьмянистого кека с целью разрушения сульфидной матрицы вмещающих золото минералов – пирита и арсенопирита. Достигнуты следующие показатели по извлечению в раствор: Fe - 99,5 %, As - 97,3 %, S - 91,5 %.

Для обеспечения снижения потерь золота при переработке кеков азотнокислотного выщелачивания предложен метод щелочного выщелачивания при следующих параметрах: отношение Ж:Т = 8:1, температура 75 °С, 2 М раствор сернистого натрия при продолжительности процесса 1 ч. Извлечение серы и сурьмы превысило 95 и 99 % соответственно. Суммарное сквозное извлечение золота из исходного концентрата в фазу смолы и в цианистый раствор достигало более 90 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 22-79-10290. Изучение химического и фазового составов исходного материала выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

### Литература

- 1 Reich M. et al. Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. Elsevier, 2005. Vol. 69, № 11. P. 2781–2796.
- 2 Palenik C.S. et al. "Invisible" gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *Am. Mineral. Mineral. Soc America*, 2004. Vol. 89, № 10. P. 1359–1366.
- 3 Zhou Y.J., Wang K. Gold in the Jinya Carlin-type deposit: characterization and implications // *J. Miner. Mater. Charact. Eng. Scientific Research Publishing*, 2003. Vol. 2, № 02. P. 83.
- 4 Tan H., Feng D., Deventer J. Effect of carbonaceous coatings on preg-robbing of chalcopyrite. // *Hydrometallurgy 2003: 5 th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie*. 2003. P. 35–48.
- 5 Chryssoulis, S. L. Mineralogical investigation of gold ores / S. L. Chryssoulis, J. McMullen // *Developments in Mineral Processing* / ed. M. D. Adams, B. A. Wills. — 2005. — Vol. 15. — P. 21–72.
- 6 Chubarov A.V., Belousova N.V., Kazachenko A.S. Behaviour of Antimony (III,V) Sulfides in Alkaline Sulfide Containing Solutions // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2009. V.2 (2). P.165–172.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY CONCENTRATED IRON OXIDES HYDROSOLS

*Karpov D.V.<sup>1,2</sup>, Vorobyev S.A.<sup>2</sup>, Antipova Y.V.<sup>2</sup>, Saykova S.V.<sup>1,2</sup>, Mikhlin Y.L.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

Iron oxide nanoparticles are promising nanomaterials for use in biomedicine, catalysis, wastewater treatment and hydrometallurgy [1–2]. Commercially available samples of high concentration ferrofluids, however, contain kerosene or mineral oil as a dispersion medium, as well as hydrophobic surfactants can not be used in biomedicine. The commercially available colloidal solutions of magnetite nanoparticles for biomedical applications are diluted (1–20 g/l) and expensive (more than \$150 per 1 ml) [3]. The paper describes procedure for obtaining dense (with a concentration more than 1000 g/L) hydrosols of magnetite nanoparticles, and their physicochemical properties.

Magnetite nanoparticles with average diameter of 10 nm were obtained by alkaline co-precipitation of ferric and ferrous salts and stabilized using sodium dihydrocitrate. The sol concentration was raised up to 1240 g/l (sol density ~ 2 g/cm<sup>3</sup>) by further evaporation at 90°C. The morphology and phase composition of the particles were characterized by TEM,

selected area electron diffraction (SAED) and XRD (figures 1A–1C).

The obtained hydrosols are formed by a pure inverted spinel phase (Fd-3m) and characterized by noticeable magnetic properties, as can be seen from the magnetization curve shown in Figure 1D. The thickness of the “dead layer” was calculated based on the saturation magnetization of the sample. The thickness of the “dead layer” is 0.72 nm, which is close to the cell parameter (0.84 nm) of magnetite obtained from the XRD. The measured value of the saturation magnetization  $H_c$  is 19 Oe, which indicates the superparamagnetic state of the obtained particles.

The IR spectra of the magnetite nanoparticles sols are shown in figures 1E–1G. A broad peak in the region of 3750 – 2750 cm<sup>-1</sup> corresponds to stretching vibrations of the O-H bond of water molecules, the surface hydroxide layer of nanoparticles and carboxyl/hydroxyl groups of citrate ions. It should be noted that in the case of sols this maximum has a shoulder

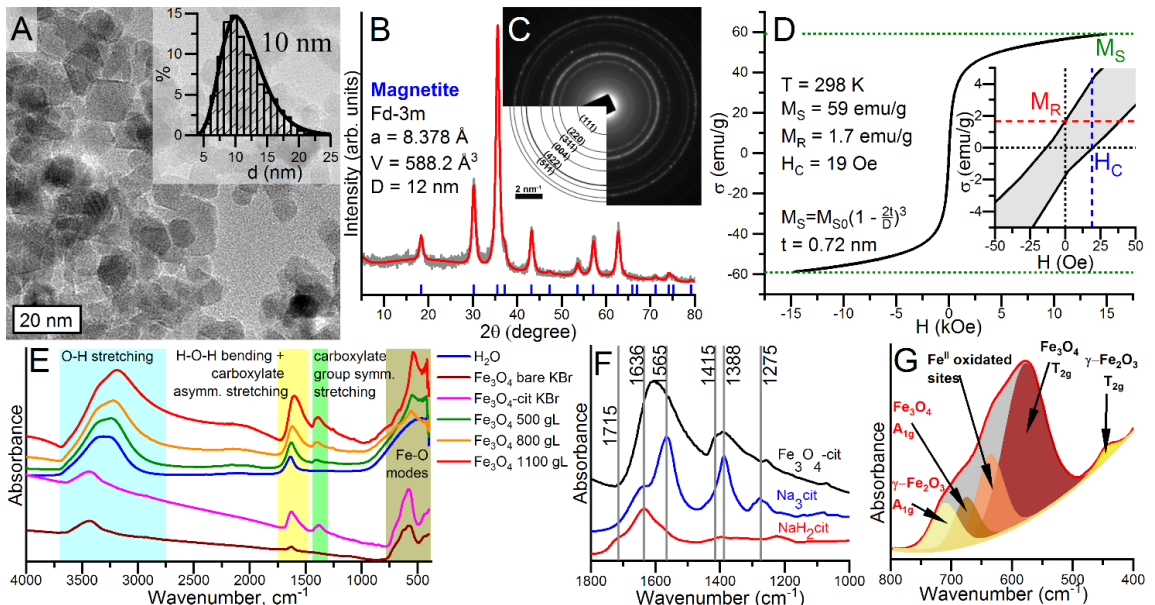


Figure 1 – A) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (inset - distribution histogram); B) X-ray diffraction pattern after Rietveld refinement; C) SAED pattern from figure 1A; D) the magnetization curve of the obtained sample; E) IR spectra of the obtained sols; F) the IR spectra of the carboxylate group vibrations region of the samples; G) the IR spectra of the Fe-O vibrations region of a dry sample in KBr



up to 2000  $\text{cm}^{-1}$ , which some authors consider as evidence of the formation of a hydrogen bonds network.

The authors [4] emphasize that a decrease in the O–H bond energy is characteristic of both strong and weak hydrogen bonds due to a change in the shape of the potential well in which the hydrogen atom is located. The authors [5, 6] also note that a shift in the O–H bond stretching vibration line is observed during the formation of the ice 1h phase and consider this to be evidence of the formation of an ice-like structure of water clusters linked by hydrogen bonds. An analysis of the 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  region of a magnetite sol sample with a concentration of 1100 g/l and its comparison with the spectra of aqueous solutions of monosubstituted and trisubstituted sodium citrate (figure 1F) allows us to conclude that a surface iron carboxylate complex is formed, which causes characteristic absorption bands at 1388  $\text{cm}^{-1}$  and 1565  $\text{cm}^{-1}$  (the second absorption band is broadened and superimposed on the band of scissoring vibrations of water at 1636  $\text{cm}^{-1}$ ). These bands correspond to symmetric and asymmetric vibrations of the carboxylate group. The value  $\Delta\nu(\text{asym.}-\text{sym.}) = 177 \text{ cm}^{-1}$  allows us to conclude that the complex has a bridge structure [7].

To refine the phase composition of the obtained magnetic nanoparticles, the IR spectrum region 400–800  $\text{cm}^{-1}$  of the sample of nanoparticles in KBr was deconvoluted (figure 1G). The exponential background was subtracted, after which the experimental spectrum was fitted using 5 Gaussian curves. Based on the data [8], the corresponding vibrations were identified.

XPS spectra of a magnetite sample are shown in figure 2A. The Fe 2p 3/2 spectrum can be deconvoluted into 4 lines corresponding to the iron (III) multiplet and 3 lines corresponding to the high-spin iron (II) multiplet. The resulting  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1 : 3$  ratio differs from the theoretical one (1 : 2) and indicates partial oxidation of the surface layer of magnetite nanoparticles. The C 1s line can be decomposed into 3 distinct components corresponding to the carboxyl and alcohol groups of citric acid and the aliphatic carbon (predominantly the substrate signal). The ratio of the carbon content of the carboxyl and alcohol groups is 2 : 1, which differs from the theoretical one (3 : 1) and may be due to contamination of the sample surface, as well as partial degradation of citric acid due to decarboxylation. The presence of alcohol and carboxyl groups is also confirmed by the analysis of the O 1s line. The valence band of the obtained sample has a nonzero density near the Fermi

level. It is not possible to reliably determine the density of states at the Fermi level by XPS, which leaves open the question of whether magnetite has a metallic type of conductivity. Figure 2B shows the absorption spectrum of a dilute sol of the obtained nanoparticles. Based on the optical spectrum, a Tauc plot for a direct transition was calculated.

Figure 2C depicts the dependences of the hydrodynamic diameter and  $\zeta$ -potential of magnetite nanoparticles in dilute (1 g/L) sols on the concentration of citrate ions at a fixed ionic strength (0.01 M KCl) and pH (6.65). When 0.2 mol/g of citrate is added, the surface is saturated, the zeta potential reaches a plateau near -30 mV. Figure 2D shows the dependences of the  $\zeta$ -potential and hydrodynamic diameter on pH for a dilute (1 g/L) magnetite hydrosol with the optimal amount of citrate ions at a fixed ionic strength (0.01 M KCl). As can be seen, the agglomerative and sedimentation stability of the synthesized nanoparticles is observed in a wide range of pH (3–11). The decrease in the absolute value of the  $\zeta$  potential in an acidic medium is apparently due to the protonation of citrate ions on the magnetite surface, as well as the possible desorption of citric acid molecules from the surface.

Rheological properties were optimized by varying the amount of citric acid, as well as the molar ratio of citric acid and alkali for sols with a magnetite concentration of 480 g/l and 800 g/l. The data are presented in figure 3. As can be seen, the minimum viscosity is observed when the amount of citrate ions is 0.282 mmol per 1 g of magnetite and the molar ratio  $\text{NaOH} : \text{H}_3\text{cit} = 1 : 1$ , that is, the nanoparticles are stabilized with monosubstituted sodium citrate.

We also obtained the concentration dependences of the dynamic viscosity of magnetite sols with various counterions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) (figure 2E). Based on the classical DLVO theory [9], the nature of the counterion should not affect on the structure of the double electric layer of a colloidal particle and, consequently, on the rheological properties of the sol since ions are considered as point charges. At the same time, at high concentrations of nanoparticles, differences in the rheological properties of the obtained sols are noticeable. It can be seen from these graphs that when nanoparticles are stabilized with monosubstituted lithium citrate, the viscosity of the sol increases more slowly than when monosubstituted sodium and potassium citrates are used.

We suppose that such differences are associated primarily with different ionic radii, as well as different ability of ions to coordinate

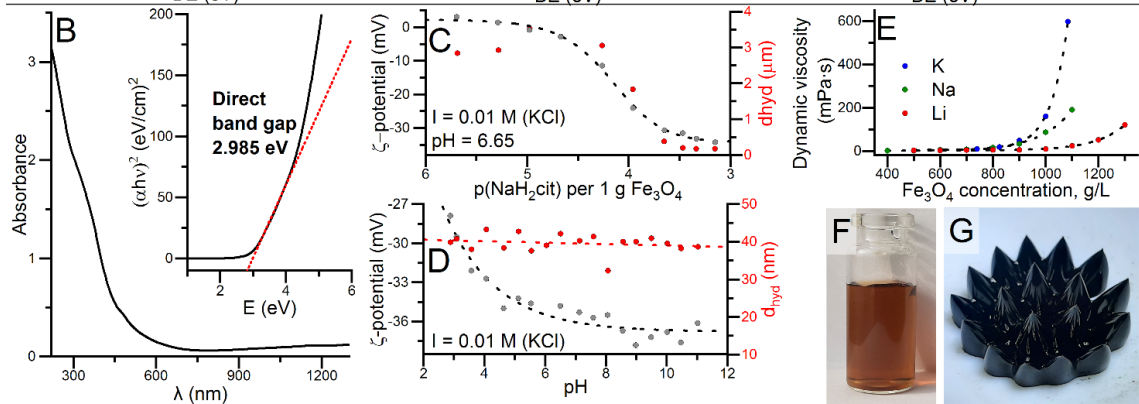
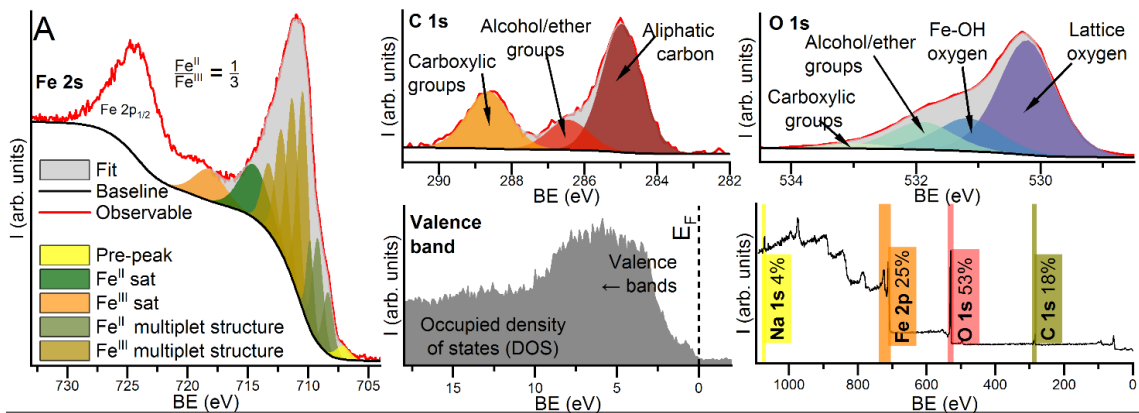


Figure 2 – A) XPS spectra of the samples; B - UV-VIS-NIR spectrum of the diluted sol and Tauc plot; C – dependences of hydrodynamic diameter and  $\zeta$ -potential of particles on the amount of citrate ions; D) dependences of the hydrodynamic diameter and  $\zeta$ -potential of the particles on pH at the optimal amount of citrate ions; E) concentration dependence of dynamic viscosity for various counterions; F) photograph of the diluted sol; G) concentrated (800 g/l) sol in the magnetic field of a permanent neodymium magnet

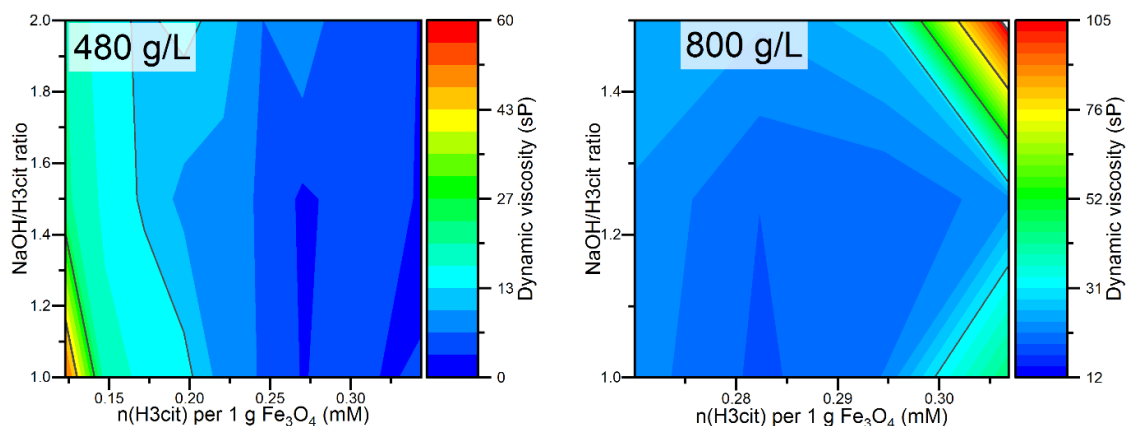


Figure 3 - dependences of the dynamic viscosity of magnetite sols on the amount of citrate ions (per 1 g of solid material) and the molar ratio NaOH/ H<sub>3</sub>cit

water molecules. Based on the results of modeling the behavior of various ions near the electrode surface using molecular dynamics method, the authors [10] showed that the lithium ion having the highest hydration number among alkali metals (5) [11] has a different adsorption mechanism than larger alkali metals ions (such as  $K^+$  or  $Rb^+$ ).

The authors also note the «structure-making» role of lithium ions, which was discussed in the previously mentioned works [5, 6]. It is possible that the water molecules involved in the formation of the hydration shell of the lithium ion are strongly bound to each other and to the coordinating ion, so they interact weaker with «free» water molecules and molecules of neighboring clusters, thus dividing the volume of the solution into many independent cells

with a lithium cation in the center. This issue requires further investigation.

Thus, we have obtained highly stable dense hydrosols of magnetite nanoparticles. The particles have been characterized by various physicochemical methods and are of interest as a new nanomaterial for catalytic and photocatalytic applications, biomedicine and technologies for concentrating and separating mineral ore. We plan to further investigation of the obtained colloids in order to establish the mechanisms responsible for the stabilization of such systems. At the moment, we have already obtained sols of CuO nanoparticles with concentrations more than 700 g/L, which suggests that stability of such colloidal solutions is of a general nature.

### Bibliography

- 1 Huang S., Meijia W. Magnetic nanoparticles in cancer diagnosis, drug delivery and treatment // *Molecular and Clinical Oncology*. – 2017. – V. 7, № 5. – 738-746.
- 2 Wu Y., Shi Y., Chen H., Zhao J., Dong W. Activation of persulfate by magnetite: Implications for the degradation of low concentration sulfamethoxazole // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – V. 116. – P. 468 – 476.
- 3 [www.nanocomposix.com/collections/material-magnetite](http://www.nanocomposix.com/collections/material-magnetite) (Nanocomposix company)
- 4 Kolesov, B.A. Hydrogen Bonds: Raman Spectroscopic Study / B.A. Kolesov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. V. 22, № 10. – P. 1 – 35.
- 5 Cheng, F. FTIR analysis of water structure and its influence on the flotation of arcanite ( $K_2SO_4$ ) and epsomite ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) / F. Cheng, Q. Cao, Y. Guan, H. Cheng, X. Wang, J. D. Miller // *International Journal of Mineral Processing*. – 2013. – V. 122. – P. 36 – 42.
- 6 Li, F. A Raman spectroscopy study on the effects of intermolecular hydrogen bonding on water molecules absorbed by borosilicate glass surface / F. Li, Z. Li, Y. Wang, S. Wang, X. Wang, C. Sun, Z. Men // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 196. – P. 317 – 322.
- 7 Nakamoto, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry / K. Nakamoto. – 6th edition. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
- 8 Chamritski, I. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study / I. Chamritski, G. Burns // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. V. 109, № 11. – P. 4965 – 4968.
- 9 Verwey, E.J.W. Theory of the stability of lyophobic colloids / , E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek. – New York- Amsterdam: Elsevier, 1948. – 216 p.
- 10 Kiyohara, K. (2018). Hydration and dehydration of monovalent cations near an electrode surface / K. Kiyohara, R. Minami // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – V. 149, № 1. – 014705.
- 11 Israelachvili, J.N. Interactions Involving Polar Molecules. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelachvili. – 3rd edition. – London: Academic Press, 2011. – p. 71–90.

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ МАГНИТНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

*Карпов Д.В.<sup>1,2</sup>, Воробьев С.А.<sup>2</sup>, Антипова Ю.В.<sup>2</sup>, Сайкова С.В.<sup>1,2</sup>, Михлин Ю.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Наночастицы магнетита – перспективный наноматериал для использования в биомедицине, катализе, очистке сточных вод, гидрометаллургии [1 – 2]. Коммерчески доступные образцы феррофлюидов с высокой концентрацией, однако, содержат керосин или минеральные масла в качестве дисперсионной среды, а также гидрофобные ПАВ. Данное обстоятельство исключает применение таких ферромагнитных жидкостей в биомедицине. Имеющиеся же в продаже коллоидные растворы наночастиц магнетита для биомедицинского применения имеют низкую концентрацию (1 – 20 г/л) при весьма высокой цене (более \$150 за 1 мл) [3]. В данной работе представлена методика получения плотных (с концентрацией более 1000 г/л) гидрозолей наночастиц магнетита, а также исследованы их физико-химические свойства.

Наночастицы магнетита со средним диаметром 10 нм были получены путем щелочного соосаждения солей железа (II) и (III) и

стабилизированы путем обработки монозамещенным цитратом натрия. Путем дальнейшего упаривания при 90 °С концентрацию золя поднимали вплоть до 1240 г/л (плотность золя – 2 г/см<sup>3</sup>). Морфологию и фазовый состав частиц охарактеризовали методом ПЭМ, электронной дифракции выбранной области (SAED) и РФА (рисунок 1А – 1С).

Полученные гидрозоли образованы чистой фазой обращенной шпинели (Fd-3m) и характеризуются выраженными магнитными свойствами, о чем свидетельствует представленная на рисунке 1D кривая намагничивания. На основании измеренной намагниченности насыщения образца была вычислена толщина «мертвого слоя», имеющего разупорядоченное направление спинов и не дающего вклад в магнитные свойства. Толщина «мертвого слоя» составила 0,72 нм, что близко к полученному на основании данных РФА значению параметра ячейки магнетита (0,84 нм). Измеренная величина намагниченности

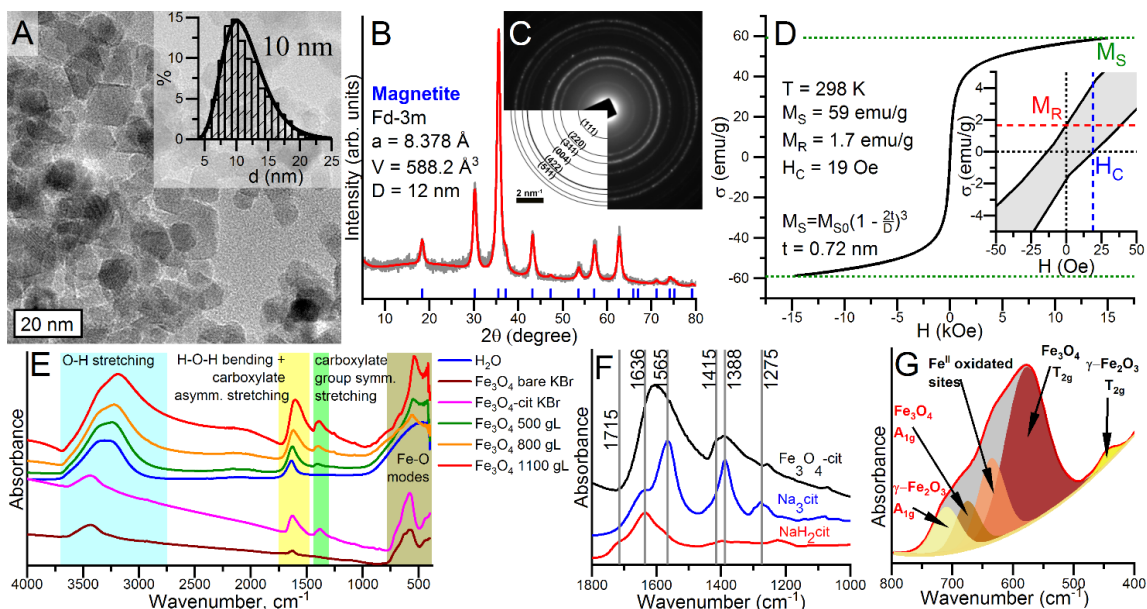


Рисунок 1 – А) Микрофотография наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (на вставке - гистограмма распределения); В) дифрактограмма после уточнения по Ритвелду; С) данные SAED области с рисунка 1А; D) кривая намагничивания полученного образца; Е) ИК-спектры полученных золей; F) Область ИК-спектров образцов, соответствующая колебаниям карбоксилатной группы; G) Область ИК-спектра сухого образца в KBr, содержащая фоновые моды оксидов железа

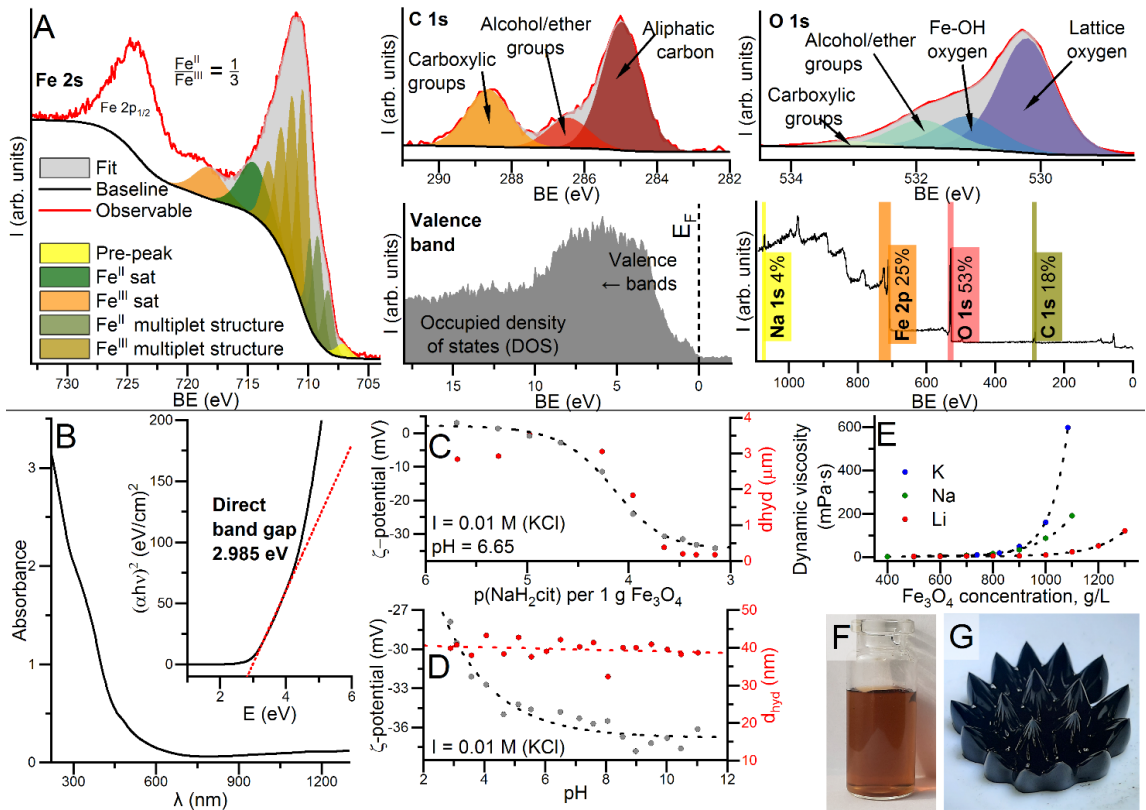


Рисунок 2 – А) РФЭ-спектры образцов; В – UV-VIS-NIR-спектр разбавленного золя и график Таука; С – зависимости гидродинамического диаметра и ζ-потенциала частиц от количества внесенного цитрата; D) зависимости гидродинамического диаметра и ζ-потенциала частиц от pH при оптимальном количестве цитрата; E) зависимость динамической вязкости от концентрации для различных противоионов; F) фотография разбавленного золя; G) концентрированный (800 г/л) золь в поле постоянного неодимового магнита

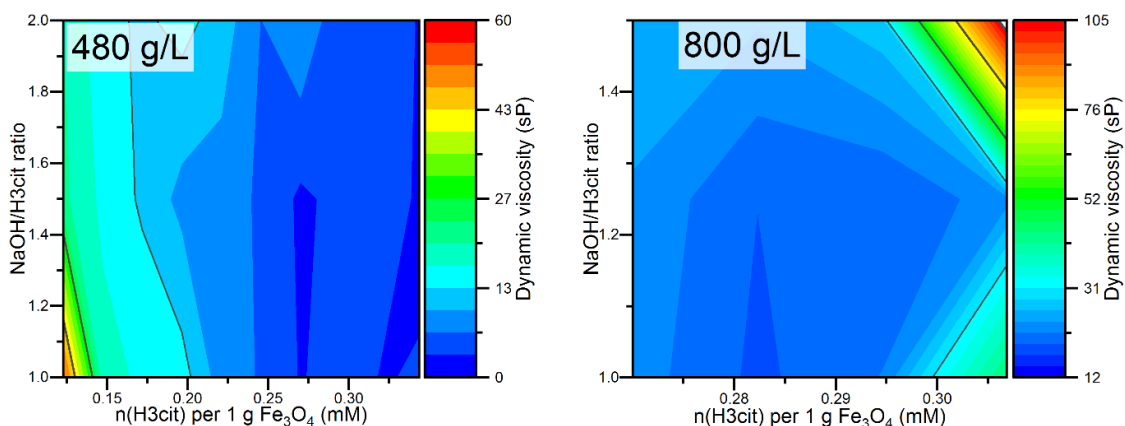


Рисунок 3 – Зависимости вязкости зольей магнетита с концентрацией 480 г/л и 800 г/л от количества внесенных цитрат-ионов (на 1 г сухого вещества) и молярного отношения NaOH/H<sub>3</sub>cit

насыщения Нс составляет 19 Э, что свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии полученных частиц.

ИК-спектры золей наночастиц магнетита представлены на рисунке 1Е – 1Г. Широкий пик в области 3750 – 2750 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям связи О-Н молекул воды, поверхностного гидроксидного слоя наночастиц, а также карбоксильным и гидроксильным группам цитрат-ионов. Следует отметить, что в случае золей данный максимум имеет протяженное плечо вплоть до 2000 см<sup>-1</sup>, которое ряд авторов считает свидетельством образования сетки водородных связей. Авторы работы [4] подчеркивают, что снижение энергии связи О-Н характерно как для сильных, так и для слабых водородных связей, что связано с изменением формы потенциальной ямы, в которой находится атом водорода. Авторы работ [5, 6] также отмечают, что сдвиг линии валентных колебаний связи О-Н наблюдается при образовании фазы гексагонального льда, и считают это свидетельством образования льдоподобной структуры – кластеров воды, связанных водородными связями.

Детальный анализ области 1000 – 2000 см<sup>-1</sup> образца золя магнетита с концентрацией 1100 г/л и сравнение его со спектрами водных растворов однозамещенного и трехзамещенного цитрата натрия (рисунок 1Е) позволяет сделать вывод об образовании поверхностного карбоксилатного комплекса железа, обуславливающего характерные полосы поглощения при 1388 см<sup>-1</sup> и 1565 см<sup>-1</sup> (вторая полоса поглощения уширена и накладывается на полосу ножничных колебаний воды при 1636 см<sup>-1</sup>). Данные полосы соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям карбоксилатного комплекса. Величина  $\Delta\nu(\text{asym.}-\text{sym}) = 177 \text{ см}^{-1}$ , что, согласно [7], позволяет сделать вывод об образовании мостикового комплекса.

Для уточнения состава полученных магнитных наночастиц было произведено разложение области ИК-спектра 400 – 800 см<sup>-1</sup> образца наночастиц, снятого в KBr (рисунок 1Г). Для этого был вычтен экспоненциальный фон, после чего экспериментальный спектр был подогнан при помощи 5 гауссовых кривых. Основываясь на данных [8], была произведена идентификация соответствующих колебаний.

РФЭ-спектры образца магнетита представлены на рисунке 2А. Линия железа 2р 3/2 может быть разложена на 4 линии, соответствующие мультиплету железа (III) и 3 линии, соответствующие мультиплету высокоспинового железа (II). Полученное соотношение

$\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1 : 3$  отличается от теоретического (1 : 2) и говорит о частичном окислении поверхностного слоя наночастиц магнетита. Линия С 1s может быть разложена на 3 отчетливых компоненты, соответствующие карбоксильным и спиртовым группам лимонной кислоты, а также алифатическому углероду (преимущественно сигнал подложки). Соотношение количества углерода карбоксильных и спиртовых групп составляет 2 : 1, что отличается от теоретического (3 : 1) и может быть обусловлено загрязнением поверхности образца, а также частичной деградацией лимонной кислоты за счет декарбоксилирования. Наличие спиртовых и карбоксильных групп также подтверждается при анализе линии О 1s. Валентная зона полученного образца отличается ненулевой плотностью вблизи уровня Ферми. Особенности метода не позволяют достоверно определить, какова плотность состояний на уровне Ферми, что оставляет открытым вопрос о наличии у магнетита металлического типа проводимости. На рисунке 2В представлен спектр поглощения разбавленного золя полученных наночастиц. На основании данного графика построен график Таука для прямого перехода.

На рисунке 2С представлены зависимости гидродинамического диаметра и  $\zeta$ -потенциала наночастиц магнетита в разбавленных (1 г/л) золях от концентрации цитрат-ионов при фиксированной ионной силе (0,01 М КCl) и значении рН (6,65). При внесении 0,2 моль/г цитрата происходит насыщение поверхности, дзета-потенциал достигает значения -30 мВ и выходит на плато. На рисунке 2D представлены зависимости  $\zeta$ -потенциала и гидродинамического диаметра частиц от рН для разбавленного (1 г/л) гидрозоля магнетита с оптимальным количеством цитрат-ионов при фиксированной ионной силе (0,01 М КCl). Как видно из данных графиков, агломеративная и седиментационная устойчивость синтезированных наночастиц сохраняется в широком диапазоне значений рН (3 – 11). Уменьшение абсолютной величины  $\zeta$ -потенциала в кислой среде обусловлено, судя по всему, протонированием цитрат-ионов на поверхности магнетита, а также возможной десорбцией молекул лимонной кислоты.

Оптимизацию реологических свойств производили путем варьирования количества добавляемой лимонной кислоты, а также молярного отношения лимонной кислоты и щелочи для золей с концентрацией магнетита 480 г/л и 800 г/л. Данные измерений представлены на рисунке 3. Как видно из данных графиков, минимальная вязкость наблюдается при количестве цитрат ионов 0,282 ммоль

на 1 г магнетита и молярном отношении NaOH :  $H_3Cit$  = 1 : 1, то есть при стабилизации наночастиц однозамещенным цитратом натрия.

Также нами были получены концентрационные зависимости вязкости золь магнетита с различными противоионами ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) (рисунок 2Е). Исходя из классической теории ДЛФО [9], природа противоиона не должна оказывать какого-либо влияния на строение ДЭС коллоидной частицы, а, следовательно, и на реологические свойства золя, поскольку ионы рассматриваются как точечные заряды. В то же время, при высоких концентрациях наночастиц заметны различия в реологических свойствах полученных золь. Из данных графиков видно, что при стабилизации наночастиц монозамещенным цитратом лития вязкость золя растет медленнее, чем при использовании монозамещенных цитратов натрия и калия.

Мы полагаем, что такие различия связаны в первую очередь с различным ионным радиусом, а также различной способностью ионов координировать молекулы воды. В работе [10] авторы на основании результатов моделирования поведения различных ионов вблизи поверхности электрода методами молекулярной динамики показали, что ион лития, имеющий наибольшее число гидратации среди щелочных металлов (5) [11], имеет иной механизм адсорбции, чем у более крупных ионов щелочных металлов (например,

$K^+$  или  $Rb^+$ ). Также авторы работы отмечают структурообразующую роль ионов лития, обсуждавшуюся в ранее упомянутых работах [5, 6]. Возможно, что участвующие в образовании гидратной оболочки иона лития молекулы воды сильно связаны друг с другом и с координирующим их ионом, отчего слабее взаимодействуют со свободными молекулами воды и молекулами соседних кластеров, таким образом разбивая объем раствора на множество независимых ячеек с катионом лития в центре. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

Таким образом, нами получены высокостабильные сверхконцентрированные гидрозоли наночастиц магнетита. Частицы охарактеризованы различными физико-химическими методами и представляют интерес в качестве нового наноматериала для каталитических и фотокаталитических применений, биомедицины, технологий концентрирования и разделения минерального сырья. Нами планируется дальнейшее систематическое изучение полученных систем с целью установления механизмов, отвечающих за стабилизацию подобных систем. На данный момент нами уже получены золи наночастиц  $CuO$  с концентрациями более 700 г/л, что позволяет говорить о наличии общих закономерностях в образовании сферконцентрированных золь.

### Список литературы

- 1 Huang S., Meijia W. Magnetic nanoparticles in cancer diagnosis, drug delivery and treatment // *Molecular and Clinical Oncology*. – 2017. – V. 7, № 5. – 738-746.
- 2 Wu Y., Shi Y., Chen H., Zhao J., Dong W. Activation of persulfate by magnetite: Implications for the degradation of low concentration sulfamethoxazole // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – V. 116. – P. 468 – 476.
- 3 [www.nanocomposix.com/collections/material-magnetite](http://www.nanocomposix.com/collections/material-magnetite) (Nanocomposix company)
- 4 Kolesov, B.A. Hydrogen Bonds: Raman Spectroscopic Study / B.A. Kolesov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. V. 22, № 10. – P. 1 – 35.
- 5 Cheng, F. FTIR analysis of water structure and its influence on the flotation of arcanite ( $K_2SO_4$ ) and epsomite ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) / F. Cheng, Q. Cao, Y. Guan, H. Cheng, X. Wang, J. D. Miller // *International Journal of Mineral Processing*. – 2013. – V. 122. – P. 36 – 42.
- 6 Li, F. A Raman spectroscopy study on the effects of intermolecular hydrogen bonding on water molecules absorbed by borosilicate glass surface / F. Li, Z. Li, Y.Wang, S. Wang, X. Wang, C.Sun, Z. Men // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 196. – P. 317 – 322.
- 7 Nakamoto, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry / K. Nakamoto. – 6th edition. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
- 8 Chamritski, I. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study / I. Chamritski, G. Burns // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. V. 109, № 11. – P. 4965 – 4968.
- 9 Verwey, E.J.W Theory of the stability of lyophobic colloids / , E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek. – New York-Amsterdam: Elsevier, 1948. – 216 p.
- 10 Kiyohara, K. (2018). Hydration and dehydration of monovalent cations near an electrode surface / K. Kiyohara, R. Minami // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – V. 149, № 1. – 014705.
- 11 Israelachvili, J.N. Interactions Involving Polar Molecules. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelachvili. – 3rd edition. – London: Academic Press, 2011. – p. 71–90.

# DISSOLUTION OF IRIDIUM(0) METALLIC POWDERS IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

*Borisov R.V.<sup>1,2</sup>, Belousov O.V.<sup>1,2</sup>, Belousova N.V.<sup>1,2</sup>, Akimenko A.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk  
e-mail: roma\_boris@list.ru

Iridium is one of the most chemically inert metals of the platinum group. It is extremely resistant to the action of many reagents, including solutions of alkalis and mineral acids. This, as well as the complex of physical properties of iridium, determines the fields of its practical application. The possibility of one-stage dissolution of iridium metal powders with different dispersity in hydrochloric acid media in the presence of hydrogen peroxide is shown in the present work. Morphology, phase and chemical composition were studied by transmission and scanning electron microscopy, X-ray analysis, specific surface adsorption measurements and chemical analysis. In the present study, affined iridium with a particle size of 30–150 μm, finely dispersed iridium (150–200 nm), and nanocrystalline iridium (8–15 nm) were used. The kinetic features of the dissolution of iridium(0) with different specific surface areas were studied at temperatures of 190–210°C. It has been established that the process of dissolution of all samples proceeds in the kinetic regime, and the experimental data obtained are well described by the shrinking

core model. The activation energy of dissolution of affined, finely dispersed, and nanocrystalline iridium(0) in hydrochloric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide is 145, 108, and 88 kJ/mol, respectively. A decrease in the values of activation energy with an increase in the dispersion of the material has been proven. Spectrophotometrically confirmed that iridium in solutions is in the form of chloride complexes  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ . Thus, the problem of an environmentally safe one-stage conversion of metallic iridium into convenient chloride forms for further analysis and refining procedures has been solved. The results obtained in the work make it possible to evaluate the possibilities of opening stubborn iridium-containing raw materials.

This work was conducted within the framework of the budget project # 0287-2021-0014 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS



# РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ(0) В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

*Борисов Р.В.<sup>1,2</sup>, Белоусов О.В.<sup>1,2</sup>, Белоусова Н.В.<sup>1,2</sup>, Акименко А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,  
Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск  
e-mail: roma\_boris@list.ru

Иридий - один из самых химически инертных металлов платиновой группы. Он чрезвычайно устойчив к действию многих реагентов, в том числе к растворам щелочей и минеральных кислот. Химическая инертность определяет широту его практического использования. В настоящей работе изучена возможность растворения металлических порошков иридия различной дисперсности в одну стадию в солянокислых средах в присутствии пероксида водорода. Химический и фазовый состав, морфологию исследовали методами, рентгенофазового анализа, адсорбционными измерениями удельной поверхности, химического анализа и просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. В данной работе использовали следующие порошки иридия: аффинированный с размерами частиц 30 – 150 мкм, высокодисперсный – 150 – 200 нм и нанокристаллический – 8 – 15 нм. Изучены кинетические особенности растворения иридия(0) различной удельной поверхности при температурах 190, 200 и 210°С. Установлено, что процесс растворения всех образцов протекает в кинетическом режиме, а полученные экспериментальные данные хорошо

описываются моделью сжимающегося ядра. Рассчитана энергия активации растворения аффинированного, высокодисперсного и нанокристаллического иридия(0) в солянокислых растворах в присутствии пероксида водорода, значения которой составили 145, 108 и 88 кДж/моль, соответственно. Доказано снижение значений энергии активации с увеличением дисперсности материала. Спектрофотометрически подтверждено, что иридий в растворах находится в виде хлоридных комплексов  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ . Таким образом, решена задача экологически безопасного одностадийного перевода металлического иридия в удобные хлоридные формы для дальнейших процедур анализа и аффинажа. Полученные в работе результаты позволяют оценивать возможности вскрытия упорного иридийсодержащего сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

# COMPLETE EXTRACTION OF AMORPHOUS ALUMINOSILICATE FROM COAL FLY ASH BY NaOH WITH THE SIMULTANEOUS EXTRACTION OF IRON

*Shoppert A.<sup>1</sup>, Loginova I.<sup>1</sup>, Chaikin L.<sup>1</sup>, Rachmonov A.<sup>1</sup>, Valeev D.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

As a result of coal combustion on thermal power plants (TTP), the coal ash (CA) is formed in the amount of more than 750 million tons per year [1]. The capacity of ash landfills for storing new amounts of ash is practically exhausted. Damage caused by CA to the environment includes pollution of soil and groundwater by the natural leaching of heavy metals from CA as well as risk of chronic lung diseases for people living close to the ash landfills.

Many methods of coal ash processing into valuable products have been developed to date. The most promising methods are the comprehensive coal ash processing with the formation of silica containing building materials and metallurgical grade alumina. Because of high silica content (more than 50-60 %), acidic methods allow a selective Al extraction [2]. However, the main alumina phase in the coal ash obtained from the pulverized coal boilers is mullite, and for the complete Al extraction high pressure reactors is necessary with leaching temperatures higher than 200 °C.

It was found that the process can be intensified by hydrofluoric acid (HF) addition, or using a microwave assisted leaching, or a combination of acid and alkaline leaching, but equipment with high corrosion resistance is required. Our previous study showed that it is possible to completely remove the amorphous glassy mass from the CA without the desilication product ( $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{Na}_2\text{X}$ , where X is different inorganic anions) formation during alkaline desilication at the high liquid to solid (L:S) ratio and  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration. As a result of such desilication the temperature of subsequent acid leaching can be decreased to 160-180 °C [3]. However, more than 20 % of alumina was simultaneously extracted because of the high L:S ratios.

The purpose of this study is to evaluate the coal fly ash desilication by a concentrated NaOH solution at the lower L:S ratios without high Al co-dissolution with the simultaneously extraction of magnetic fraction by a constant magnetic field that helps to obtain purer Al containing solutions by the followed acid leaching.

Preliminary desilication of coal fly ash by NaOH was carried out in the thermostated 0.5 L stainless steel reactor equipped with

the neodymium magnets belts. The reactor has openings for overhead stirring as well as for temperature control and the recycling of evaporated water through a water-cooled condenser. The stirring speed in all experiments was 300 rpm. The coal fly ash was added to the solution with the  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration of 330 g  $\text{L}^{-1}$  that makes it possible to use atmospheric leaching process. The L:S ratio was varied from 5 to 10; temperature of the leaching – from 100 to 120 °C; leaching time – from 10 to 30 min; mean particle size – from 48 to 83  $\mu\text{m}$ . The coal fly ash used in these experiments was obtained from the Reftinskaya thermal power plant in Asbest, Russia. The chemical composition of coal fly ash is shown in Table 1. To exclude the mutual influence of factors on each other and to reduce the number of experiments, a Box-Benken plan was drawn up in the Statistica program. This plan was included 3 blocks of 27 experiments with varying parameters at three levels, as output parameters were the extraction of aluminum and silicon into solution, the extraction of iron into the magnetic fraction and the content of  $\text{Na}_2\text{O}$  in the solid residue. After leaching, the pulp was filtered; the solid residue was dried at 110 °C for 8 h before analysis using SEM-EDS (Vega III Tescan, Czech Republic, Brno) and XRF methods via CPM-35 (Scientific-Production Association "Nauchpribor", Russian Federation, Orel) and EDX-8000 (Shimadzu, Japan, Kyoto) spectrometers.

Statistical-based automated neural network (SANN) was used for modeling of coal fly ash leaching by NaOH. SANN is an artificial intelligent method that adjusts the result of modelling until the desired quality is obtained. "STATISTICA 13" software was used for SANN modelling via a multilayer perceptron (MLP) method. The best fit SANN model obtained for the extraction of alumina is a multilayer perceptron (MLP) 4.5.4, where 4 is the number of input parameters, 5 is the number of hidden layers, and 4 is the number of output layers. Experimental data and values predicted using the resulting network are in good agreement ( $R^2 = 0.988$ ). The response surfaces predicted by the SANN for Si, Al, Fe extraction degree depending on the leaching duration ( $\tau$ , min), the L:S ratio (L:S), and the temperature ( $T$ , °C), are shown in Figure 1. The response surface predicted by

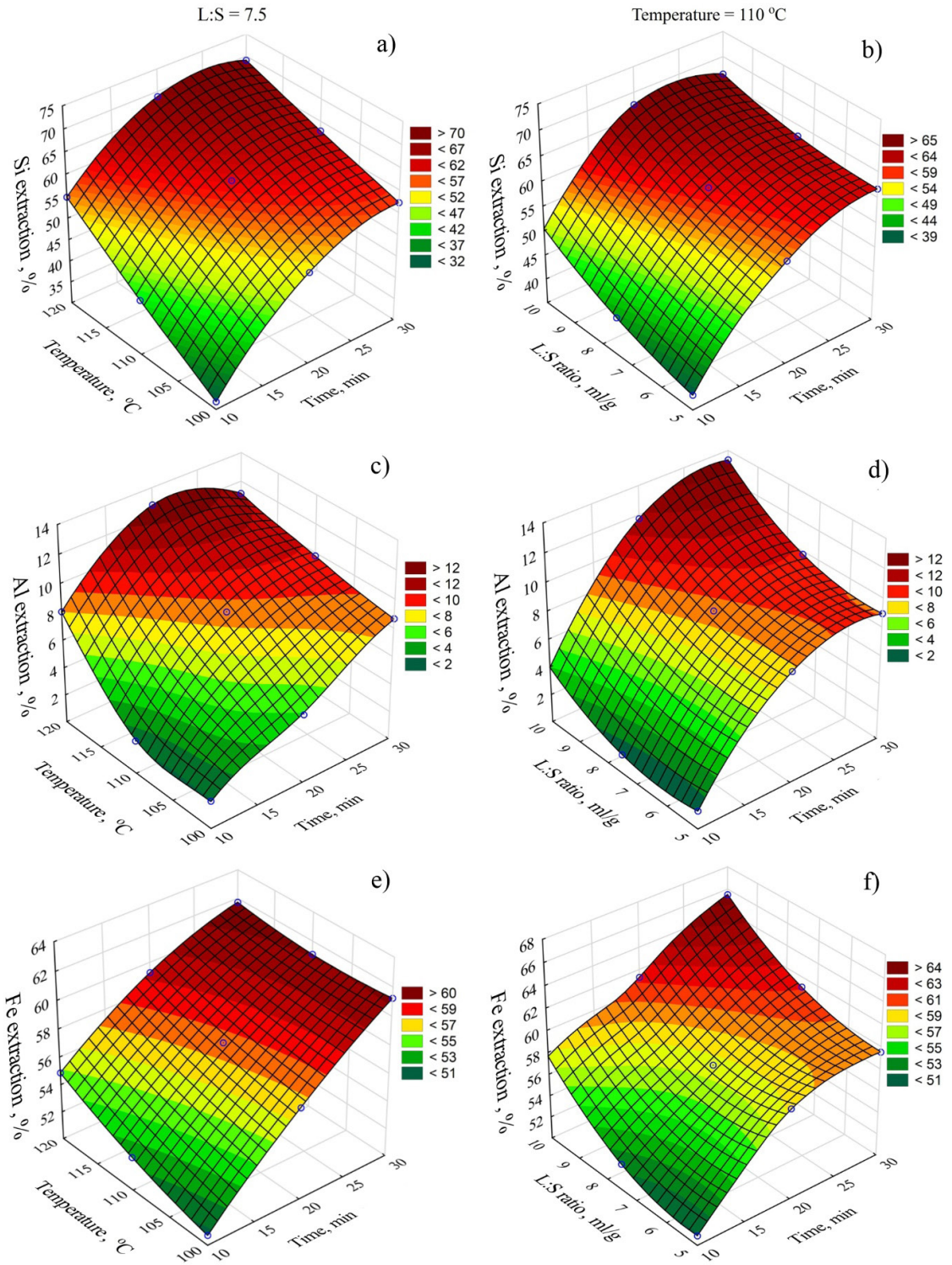


Figure 1 – Neural network response surfaces for effect of time and temperature on the Si extraction (a); effect of time and L:S ratio on the Si extraction (b); effect of time and temperature on the on the Al extraction (c); effect of time and L:S ratio on the Al extraction (d); effect of time and temperature on the on the Fe extraction (e); effect of time and L:S ratio on the Fe extraction (f)

the SANN for Na<sub>2</sub>O content in the solid residue depending on the leaching duration ( $\tau$ , min), and the temperature (T, °C) are shown in Figure 2.

The major effect (Figure 1) on Si and Al extraction degree is caused by leaching time and temperature. The Figure 1c shows that before 20 min of leaching the Al extraction degree is increasing, after 20 min of leaching the Al is precipitated in the form of desilication product that can be confirmed by the increased content of Na<sub>2</sub>O in the solid residue after 30 min of leaching at the higher temperature (Figure 2). However, at the higher L:S ratio (Figure 1d) this phenomenon is absent, which is associated with the retention of silicon in solution. Increasing the Si extraction higher than 50-60 % leads to increase the Al extraction degree to 10% and higher. This is connected to the fact that the mullite begin to dissolve.

According to Figure 1e and Figure 1f, the major effect on Fe extraction is caused by leaching time and L:S ratio, that can be connected with the higher specific surface area of magnets to the fly ash at the high L:S ratios and the dissolution of amorphous glassy mass from the surface of the magnetic particles. Therefore, the optimal leaching parameters can be as follows: temperature = 110 °C, L:S ratio = 5, leaching time 20 min. The extraction degree of Si and Fe at these parameters were higher than 60 %, whereas Al extraction and Na<sub>2</sub>O content in the solid residue were lower than 8 % and 1 %, respectively.

Table 1 shows a comparison of the chemical composition of the initial fly ash, non-magnetic and magnetic concentrates obtained

under optimal conditions. It can be seen that Al content in the non-magnetic concentrate almost doubled and a part of aluminosilicate is captured by the magnetic fraction. Figure 3 shows the scanning electron microscope images of the magnetic concentrate and the SEM-EDX mapping of the surfaces of the particles. Aluminosilicate was found to be captured physically with the magnetic concentrate and they can

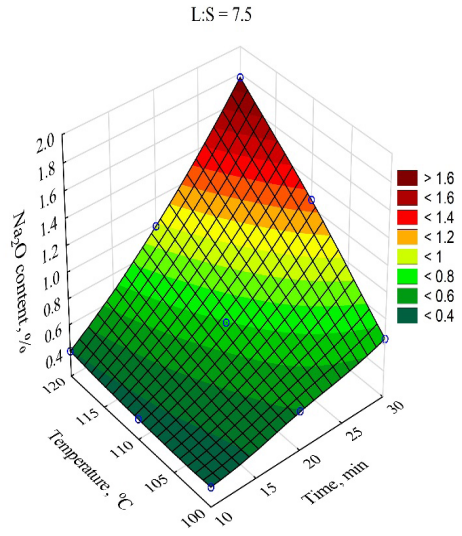


Figure 2 – Neural network response surface for effect of time and temperature on the Na<sub>2</sub>O content in the solid residue

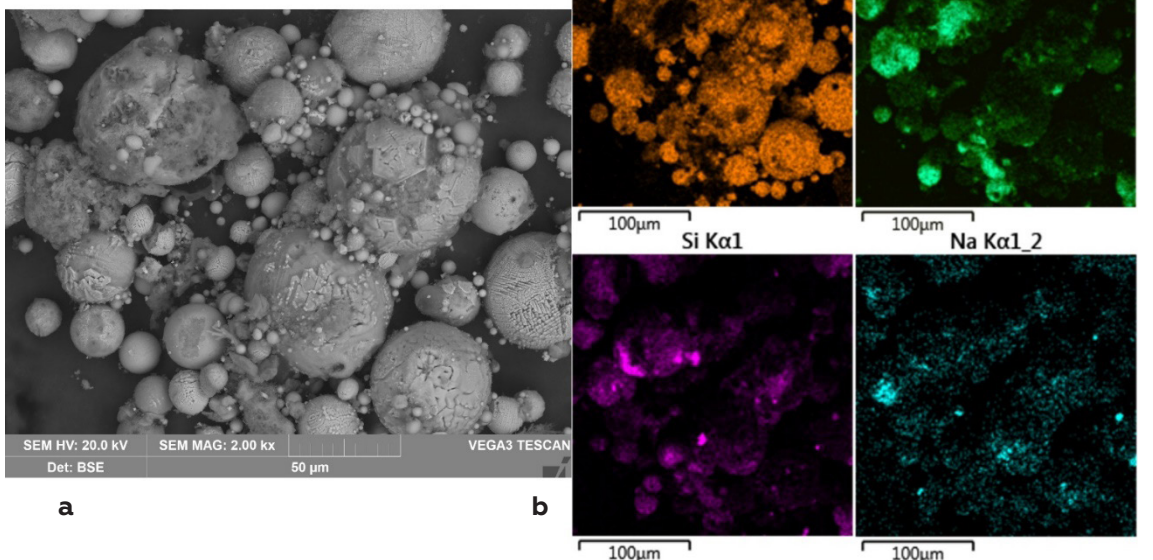
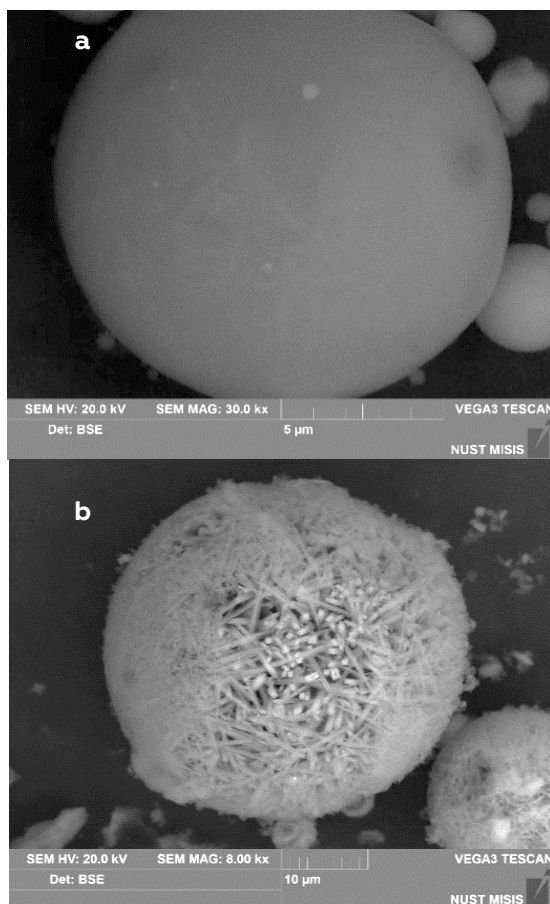


Figure 3 – The SEM image of the magnetic particles surface and the mapping of the surface using SEM-EDX analysis

**Table 1 – Chemical composition of the initial fly ash of Reftinskaya TTP, non-magnetic and magnetic concentrates obtained during desilication**

Product	Major components, wt. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ППП	C
Raw coal fly ash	63.12	23.40	1.85	3.85	1.17	0.51	0.75	0.59	3.99	1.60
Non-magnetic concentrate	41.35	40.77	3.21	2.73	2.03	0.83	1.13	0.13	7.90	2.78
Magnetic concentrate	14.99	13.59	2.44	62.64	0.53	2.03	1.32	0.05	1.70	0.79



particles. Figure 4b shows the agglomerates of needle-shaped mullite particles in the non-magnetic concentrate that was appeared after leaching of amorphous glassy mass from the surface of the raw fly ash (Figure 4a).

Thus, the conducted studies have shown the possibility of complete desilication of the Reftinskaya TTP coal fly ash with a concentrated caustic alkali solution at a low L:S ratio (5 ml/g) in the presence of a constant magnetic field, which makes it possible to obtain simultaneously a magnetic concentrate for subsequent reduction of iron and a non-magnetic concentrate with mullite particles purified from a glassy amorphous mass. Such desilication method helps to reduce the temperature of acid leaching and to obtain solutions richer in aluminum with a lower iron content. The data obtained can be used to develop new technology for comprehensive processing of fly ash.

The work was funded by the RSCF, grant number 22-23-20150.

Figure 4 – The SEM images of the mullite particles covered by amorphous aluminosilicate in the coal fly ash (a) and the agglomerate of the mullite particles appeared after desilication (b)

### References:

- 1 Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel* 2014, 120, 74–85.
- 2 Valeev, D, Bobylev, P, Osokin, N, Zolotova, I, Rodionov, I, Salazar-Concha, C, et al. A review of the alumina production from coal fly ash, with a focus in Russia. *J Clean Prod* 2022, 363, 132360.
- 3 Shoppert, A., Loginova, I., Valeev, D. Kinetics Study of Al Extraction from Desilicated Coal Fly Ash by NaOH at Atmospheric Pressure. *Materials* 2021, 14, 7700.

# ПОЛНОЕ УДАЛЕНИЕ АМОРФНОЙ СТЕКЛОВИДНОЙ МАССЫ ИЗ ЗОЛЫ УНОСА УГОЛЬНЫХ ТЭЦ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРОМ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА

*Шопперт А.А.<sup>1</sup>, Логинова И.В.<sup>1</sup>, Чайкин Л.И.<sup>1</sup>, Рахмонов А.А.<sup>1</sup>, Валеев Д.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Кафедра металлургии цветных металлов, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория сорбционных методов, ФГБУ «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

В результате сжигания угля на ТЭЦ ежегодно во всем мире образуется более 750 млн тонн золошлаковых отходов, под складирование которых отчуждаются огромные территории [1]. Наиболее мелкая фракция данного отхода (зола уноса) может разноситься ветрами, что наносит большой ущерб окружающей среде, так как в золе содержится много кремнезема и в некоторых видах достаточно большое количество тяжелых цветных и радиоактивных металлов.

Разработано много методов переработки золы с получением товарной продукции. Одним из наиболее многотоннажных является извлечение из золы кремния для строительной индустрии и алюминия для производства глинозема, при этом достигается комплексность использования данного отхода. Поскольку в золе содержится более 50-60 % кремнезема, то для извлечения алюминия перспективными считаются кислотные методы [2]. Однако глинозем в золе, полученной в котлах утилизаторах, содержится в виде трудно вскрываемого муллита, и для его растворения кислотой требуются повышенные давление и температура (более 200 °С).

Для активации процесса кислотного выщелачивания было разработано несколько способов: использование микроволнового излучения, добавление плавиковой кислоты, многократная обработка кислотой и щелочью, однако при этом значительно увеличиваются капитальные затраты и себестоимость. В наших предыдущих работах было показано, что имеется возможность снизить температуру извлечения глинозема при кислотном выщелачивании путем предварительного удаления с поверхности муллита аморфной стекловидной массы в результате предварительного обескремнивания [3]. Однако для исключения образования гидроалюмосиликата натрия ( $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot\text{Na}_2\text{X}$ , где X – различные неорганические анионы) в процессе щелочного обескремнивания предлагалось использовать высокие отношения Ж:Т (>20),

что приводило также к большим потерям алюминия (20-30%).

В данной работе была изучена возможность снижения отношения Ж:Т в процессе предварительного обескремнивания путем сокращения времени выщелачивания, а также одновременного удаления из золы уноса железа, которое растворяется в кислоте и приводит к загрязнению раствора.

Обескремнивание проводили в установленном на плитку стакане объемом 0,5 л, к которому по просьбу в виде усеченной окружности были прикреплены постоянные неодимовые магниты. В крышке стакана имелись технологические отверстия для перемешивания, улавливания паров воды и установки термодатчика, соединенного с контроллером плитки. Концентрация каустической щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) во всех опытах составляла 330 г/дм<sup>3</sup>, что позволяло проводить выщелачивание при температурах до 120 °С при атмосферном давлении; скорость вращения мешалки = 300 об./мин; отношение Ж:Т варьировалось от 5 до 10; температура – от 100 до 120 °С, продолжительность выщелачивания – от 10 до 30 мин, средний размер частиц от 48 до 87 мкм. Объектом исследования являлась зола уноса Рефтинской ГРЭС, химический состав которой представлен в таблице 1. Для исключения взаимного влияния факторов друг на друга и сокращения количества опытов в программе Statistica был составлен план Бокса-Бенкена, включающий 3 блока из 27 экспериментов с варьированием параметров на трех уровнях, в качестве выходных параметров служили извлечение алюминия и кремния в раствор, извлечение железа в магнитную фракцию и содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом остатке. После проведения экспериментов немагнитную и магнитную фракции отделяли от раствора фильтрацией, промывали, сушили в течение 8 ч при 110 °С и определяли химический состав с использованием рентгеноспектрального флуоресцентного метода на приборах СРМ-

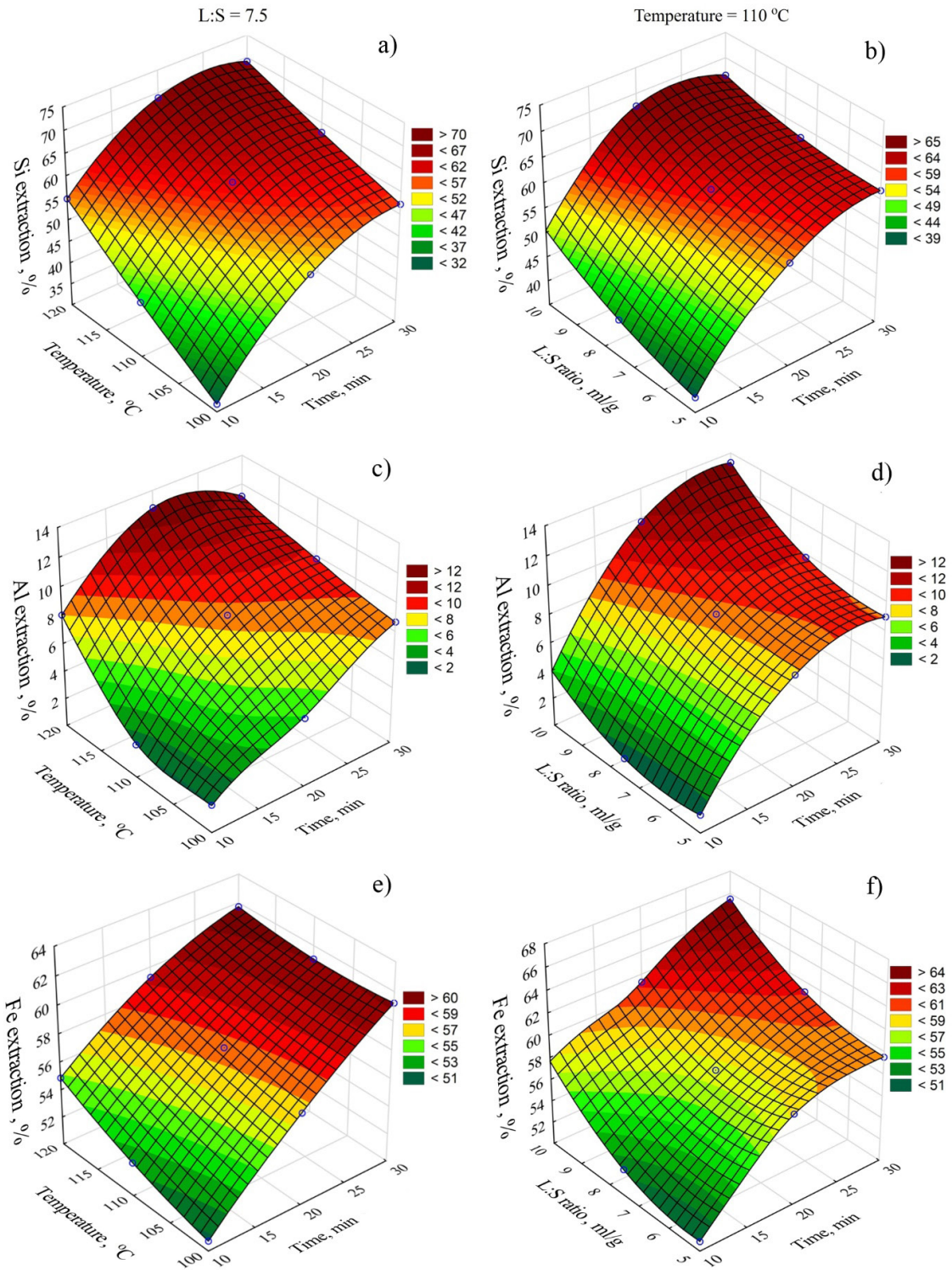


Рисунок 1 – Влияние продолжительности и температуры процесса на извлечение Si (а), Al (в), Fe (д), и влияние продолжительности и отношения Ж:Т на извлечение Si (б), Al (г), Fe (е) при обескремнивании золы уноса раствором каустической щелочи с концентрацией 330 г/дм<sup>3</sup>

35 (НПО "Научприбор", РФ, г. Орел) и EDX-8000 (Shimadzu, Япония, г. Киото).

Полученные данные по извлечению алюминия, кремния, железа и содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом остатке в зависимости от входных параметров обрабатывали при помощи встроенного в программу Statistica метода анализа с нейронными сетями. Лучшее всего для описания полученных данных подошел многослойный перцептрон MLP 4-5-4 с производительностью обучения ( $R^2$ ) 0,988, контрольной и тестовой производительностью более 0,996. Поверхности отклика при фиксированном среднем размере частиц, построенные при помощи нейронной сети показаны на рисунке 1. Влияние продолжительности процесса и температуры на содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом остатке показано на рисунке 2.

Согласно поверхностям отклика, представленным на рисунке 1, наибольшее влияние на степень извлечения кремния и алюминия оказывает продолжительность процесса и температура. Также на рисунке 1в можно наблюдать, что при температуре 120 °C до 20 мин идет увеличение степени извлечения алюминия, а затем после 20 мин выщелачивания алюминий начинает осаждаться из раствора в виде гидроалюмосиликата натрия. Это также подтверждается данными рисунка 2, где видно увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом остатке при 110-120 °C и продол-

жительности 30 мин. Однако при высоком отношении Ж:Т (рисунок 1г) данный эффект не наблюдается, что связано с удержанием кремнезема в растворе.

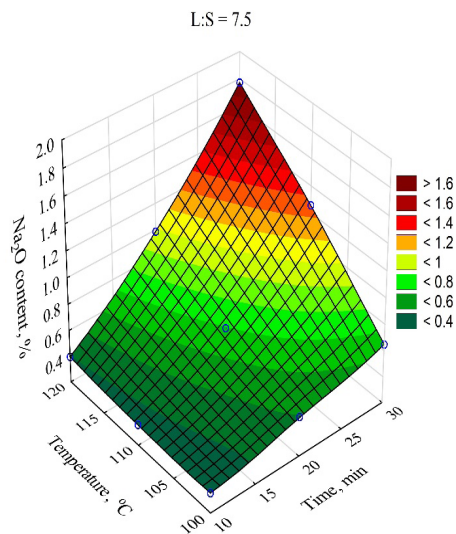


Рисунок 2 – Влияние продолжительности и температуры процесса на содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом остатке после обескремнивания золы уноса раствором каустической щелочи

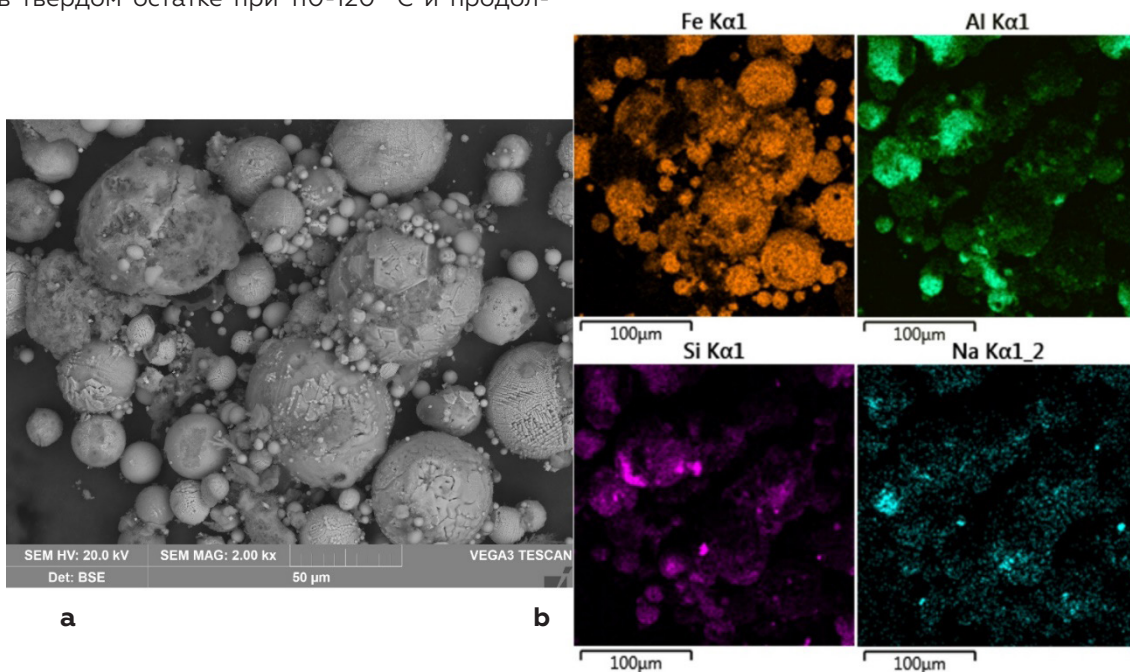


Рисунок 3 – Электронная сканирующая микроскопия магнитного концентрата, полученного в ходе обескремнивания золы уноса и распределение Fe, Al, Si и Na по поверхности данного образца



**Таблица 1 – Химический состав исходной золы уноса Рефтинской ГРЭС, немагнитного и магнитного концентратов, полученных в ходе обескремнивания**

Продукт	Основные компоненты, масс. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ППП	C
Исходная зола уноса	63.12	23.40	1.85	3.85	1.17	0.51	0.75	0.59	3.99	1.60
Немагнитный концентрат	41.35	40.77	3.21	2.73	2.03	0.83	1.13	0.13	7.90	2.78
Магнитный концентрат	14.99	13.59	2.44	62.64	0.53	2.03	1.32	0.05	1.70	0.79

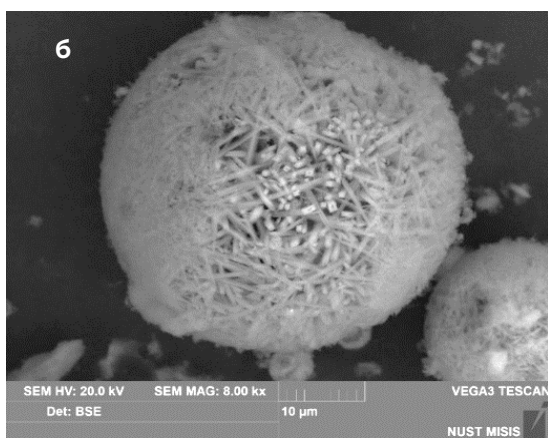
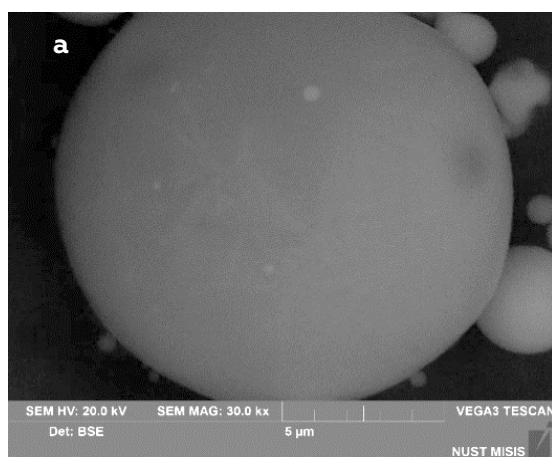


Рисунок 4 – Электронная сканирующая микроскопия исходной золы уноса (а) и частиц, образовавшихся после обескремнивания (б)

По поверхностям отклика на рисунке 1а-1г можно сделать вывод, что степень извлечения алюминия начинает сильно возрастать при извлечении кремния более 50–60 %, что, по-видимому, связано с началом растворения муллита. Согласно рисункам 1д и 1е степень извлечения железа наоборот больше зависит от отношения Ж:Т и продолжительности, что, скорее всего, связано с большей удельной площадью поверхности магнитов к массе золы при высоких отношениях Ж:Т и растворением аморфной стекловидной массы с поверхности магнитных частиц. Поэтому оптимальными условиями, на наш взгляд, при сохранении низкого отношения Ж:Т являются: температура = 110 °С, отношение Ж:Т = 5, продолжительность 20 мин. При данных условиях удается извлечь более 60 % кремнезема и железа, а извлечение алюминия в раствор и содержание Na<sub>2</sub>O в твердом остатке не превышают 8 % и 1 %, соответственно.

В таблице 1 показано сравнение химического состава исходной золы уноса, немагнитного и магнитного концентратов, полученных при оптимальных условиях. По данным в таблице 1 видно, что часть алюмосиликатов также переходит в магнитную фракцию. На рисунке 3 показаны результаты электронной сканирующей микроскопии магнитного концентрата, где видно, что алюмосиликаты были как уловлены физически, так и заключены внутри магнитных сфер. На рисунке 4б показаны агломераты из игольчатых частиц муллита в немагнитном концентрате, которые были очищены от аморфной стекловидной массы (рисунок 4а) в процессе обескремнивания. По данным таблицы 1 видно, что удаление аморфной стекловидной массы позволяет повысить

содержание глинозема в немагнитном концентрате до 40,77 %, а содержание кремнезема снизить с 63,12 % до 41,35 %.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность глубокого обескремнивания золы уноса Рефтинской ГРЭС концентрированным раствором каустической щелочи при низком отношении Ж:Т (5 мл/г) в присутствии постоянного магнитного поля, что позволяет получать одновременно магнитный концентрат для последующего восстановления железа и немагнитный концентрат с очищенными от стекловидной аморфной массы частицами муллита. Данный концентрат алюминия, как

показали наши предыдущие исследования, гораздо легче растворяется кислотами. В отличие от использования необработанной золы образуются более богатые по алюминию растворы с низким содержанием железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-20150.

### **Список использованной литературы**

- 1 Yao, Z.T., Xia, M.S., Sarker, P.K., Chen, T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel* 2014, 120, 74–85.
- 2 Valeev, D, Bobylev, P, Osokin, N, Zolotova, I, Rodionov, I, Salazar-Concha, C, et al. A review of the alumina production from coal fly ash, with a focus in Russia. *J Clean Prod* 2022, 363, 132360.
- 3 Shoppert, A., Loginova, I., Valeev, D. Kinetics Study of Al Extraction from Desilicated Coal Fly Ash by NaOH at Atmospheric Pressure. *Materials* 2021, 14, 7700.

# DETERMINATION OF THE POSSIBILITY OF USING GRAPHITE-BASED MOULD WASHES DURING ANODE COPPER CASTING

*Borodin A.D.*

The paper considers the application of mould washes based on graphite, designed for the process of casting anodic copper in copper moulds. The main purpose of this work is to reduce the specific consumption of the mould wash per ton of cast copper. The results of pilot tests at the stages of copper anode casting and electrolytic copper refining are demonstrated.

**Keywords:** fire refining, anodic copper, casting, casting mould, mould washes, graphite, chamotte mortar, copper slime.

## State of the issue

Mould washes currently used in refining technology at the stage of copper anode casting into copper pots, represented in the form of water suspension of refractory powder, have mainly silicon and aluminum oxides (silica and alumina, respectively) in their composition. In spite of high degree of mould wash adhesion to the moulds, refractory powder particles are torn off by the flow of molten copper and concentrate in the central part of the anode blade. This leads to the necessity of frequent replenishment of the mould wash layer on the mould. Specific consumption of mould wash is 0.68 kg per 1 ton of cast anodes.

Besides high specific consumption of mould washes for anode casting, efficiency of electrolytic refining process of anode copper decreases due to presence of refractory powder residue on the mat.

It is known that pure copper has high electrical and thermal conductivity, which combined with high ductility allows for its wide use in electrochemical and heat engineering industries. However, the presence of impurities, to varying degrees, worsens the technical characteristics of the metal. One of the ways of impurities inclusion in the cathode slime is the charging of the solid particles of electrolytic slime and mould washes used for casting of anode copper in the process of electrolytic refining.

To decrease specific consumption of mould wash, use of graphite-based mould wash with binder additives is possible. Earlier at Smelting Section No.3 of Smelting shop No.3 of Copper Plant they tested mould wash on the base of crystal graphite in a mixture with polyvinyl alcohol but due to rapid burnout of alcohol the graphite particles lost their adhesive ability and when chamotte mortar was added the defect remained at a high level. One of the possible acceptable solutions presented in the Russian market is the mould wash "Lithoform" of the mark 900 of the supplier/manufacturer LLC "СПС" (SPS), Samara region, Togliatti, intended

for casting of nonferrous metals in series production.

**The purpose of this work** is to reduce the amount of solid insoluble particles in copper electrolyte of copper electrolysis shop (CES), coming with the remains of mould wash on the surface of copper anodes and maintaining the current production performance of copper anode casting.

## Test methodology

The current mould washes currently used in Smelting Section No.3 of smelting shop No.3 of Copper Plant is chamotte mortar – gray-white powder with  $Al_2O_3$  content of not less than 31% (hereinafter - the control mould wash).

Experimental mould wash ("Lithoform" mark 900) is a graphite-containing paste of dark-brown color (hereinafter – experimental mould wash).

The mould washes are prepared by the following procedure. In a special capacity of  $\approx 200\text{ dm}^3$  mix technical water with the solid part (chamotte mortar powder) in the ratio 2: 1 parts. Permanent stirring of the suspension is provided by means of barbotage with compressed air. When preparing the suspension of the pilot mould washes observe the ratio "Process water: Lithoform" equal to 3: 1 parts.

On two autonomous copper pouring machines 20 newly-cast moulds are installed. Before the first casting the control and experimental moulds are grouted with chamotte mortar powder. After the first casting circle of anodes the moulds are watered with control and test mould washes suspensions respectively. Watering intensity is regulated on the basis of visual assessment of the mould surfaces.

Upon completion of casting and cooling of anodes using control and development mould washes, batches of good anodes are sent to Labeling and coding center of Steel plant, which are equipped with two autonomous series of electrolysis tanks. The electrolytic refining process is carried out with four times unloading of anodes.

**Table 1 - Chemical composition of mould washes**

Name	Content, % (wt.)					
	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
Aluminosilicate refractory mortar (reference mould wash)	1,40	53,54	0,53	0,41	35,4	0,34
«Lithoform» 900 grade (pilot mould wash)	16,17	5,74	0,33	< 0,10	0,40	62,4

**Table 2 - Granulometric composition of mould washes**

Name	Output of particle size class, %				
	-1,00 mm + 0,50 mm	- 0,50 mm + 0,10 mm	- 0,10 mm + 0,071 mm	- 0,071 mm + 0,045 mm	- 0,045 mm
Chamotte mortar (reference mould wash)	0,53	21,49	7,73	10,67	59,58
«Lithoform» 900 grade (pilot mould wash)	4,58	7,08	5,36	9,06	73,92



Figure 1 - The casting mould coated with chamotte mortar



Figure 2 - Copper anode cast with chamotte mortar

Discussion of the test results in Smelting Section No.3 of smelting shop No.3 of Copper Plant

The chemical and particle size distribution compositions of the control and experimental mould washes are presented in tables 1 and 2, respectively.

From the data presented in table 1 it is clear that the main component of the experimental mould wash is carbon that doesn't have negative effect on the quality of the cathode slime.

According to the data in Table 2 the yield of the 0.045 mm coarseness grade increased by 14.3 % (abs.) and the +0.5 mm coarseness grade increased by 4.0 % (abs.) in the experimental sample in comparison with the control one.

It is known that during preparation of mould wash suspension to be subsequently applied to the casting mould, predominance of particles of particle size -0.05 mm has beneficial effect on sedimentation stability of the suspension (resistance of particles to settling in a container after mixing is over). Particles of +0.5 mm settle to the bottom of the tank, which requires continuous mixing of the suspension. Increased sedimentation stability makes it possible to form a uniform mould wash

layer on all the containers after the suspension is applied and dried, which positively influences the anode casting process.

Anode casting using experimental mould wash was carried out in Smelting section No.3 of smelting shop No.3 of Copper Plant. At the end of anode copper casting process 1151 experimental anodes were produced, 22 of them were rejected (1.91 %) due to the following features:

- 7 pieces. - foreign inclusions;
- 7 pieces - foreign inclusions;
- 11 pieces - spalls.
- 4 items. - distortion of electric contacts (ears).

The rate of 1.91 % is acceptable and is at the same level with the current indicators of rejected anodes during fire refining of blister copper.

The reference mould wash (chamotte mortar) was applied on the moulds mounted on an autonomous SMF. Figure 1 shows a mould coated with chamotte mortar suspension (after drying).

Anode cast into the mould coated with chamotte mortar (control mould wash) is shown in Figure 2.



Figure 3 - Moulds treated with a suspension of mould wash "Lithoform" grade 900



Figure 4 - Copper anode cast using "Lithoform" mould wash mark 900

**Table 3 - Parameters of electrorefining of anode copper during the pilot tests**

$N^{\circ}$ $n/p$	Series name	Mass of loaded anodes, t	Scrap output, %	Anode campaign duration, days	Mass of cathode batch, t	Defects yield, %	Weight of one cathode, kg	Infusion duration, days	Average loading, kA	Average voltage per series, V
1	Pilot series	269,1	12,0	17,4	70,3	0	69,7	5,4	356,5	10,4
					57,3	0	56,8	3,6		11,8
					54,0	0	53,6	2,9		13,4
					65,3	0	64,7	3,9		15,5
<b>Average value</b>					<b>61,7</b>	<b>0</b>	<b>61,2</b>	<b>3,9</b>	<b>-</b>	<b>12,8</b>
2	Control series	269,7	12,3	17,3	49,8	0	49,4	3,2	356,5	10,4
					64,8	0	64,3	4,3		11,8
					70,0	0	69,5	4,2		13,6
					61,8	0	61,3	3,9		15,5
<b>Average value</b>					<b>61,6</b>	<b>0</b>	<b>61,1</b>	<b>3,9</b>	<b>-</b>	<b>12,8</b>

After the evaporation of moisture of the experimental mould wash suspension from the mould, the finished mould wash acquired black color typical of graphite refractory fillers, which is clearly shown in Figure 3.

After the evaporation of moisture of the experimental mould wash suspension from the mould, the finished mould wash acquired black color typical of graphite refractory fillers, which is clearly shown in Figure 3.

The anode cast into the mould treated with the "Lithoform" mould wash suspension is shown in Figure 4.

Specific consumption of the pilot mould wash in the period of experimental-industrial tests was 0.34 kg per 1 ton of cast copper at a ratio L:T (Process water: Lithoform) = 3:1, which is 2 times less than the consumption of the control mould wash (0.68 kg / t of anode copper).

Discussion of test results in Labeling and coding center of Steel plant

Pilot tests of experimental anodes was carried out in Labeling and coding center MH. Copper content in the electrolyte of control and experimental series was from 60.2 to 61.8 g/dm<sup>3</sup>. On the average concentration of sulfuric acid in the electrolyte of the experimental series was 159,2 g/dm<sup>3</sup>, in the control series - 165,2 g/dm<sup>3</sup>.

Table 3 shows the main parameters of electrolytic refining of control and experimental anodes.

It follows from the data in Table 3 that the conditions of electrorefining of experimental and control anodes were identical. The content of the solid phase in the electrolyte of the control series was 10.9 mg/dm<sup>3</sup>, which is 7.3% lower than in the control - 11.7 mg/dm<sup>3</sup>. At the same time the content of impurity components in pilot cathodes was 27,2 g/t which was 5,9% lower than in control cathodes - 28,9 g/t.

According to the results of tests at Smelting Section No.3 of smelting shop and Labeling and coding center of Steel plant, when using "Lithoform" mould wash of 900 mark, no negative effect on the technological parameters of anode casting and electrorefining was detected with obtaining cathode copper corresponding to mark MOOK according to GOST 859.

Method of mould wash preparation has not undergone significant changes, except for correction L : T from 2 : 1 to 3 : 1, which allowed to decrease specific consumption of mould wash from 0.68 kg/t to 0.34 kg/t. Reduction of mould wash residue, coming with copper anodes to Labeling and coding center of Steel plant, decreases the risk of receiving defective cathode copper as penetration of fine insoluble mould wash particles provokes occurrence of floating slimes. Besides the quality of copper cathodes with respect to impurity content increases.

Further decision on replacement of chamotte mortar with carbon-containing mould will be made taking into account economic feasibility of the measure.

**Conclusions:**

- specific consumption of the non-stick mould wash "Lithoform" of 900 mark was 0.34 kg per ton of cast copper, which is 2 times lower than the consumption of chamotte mortar (0.68 kg/t);
- rejection of copper anodes during copper casting using the pilot mould wash amounted

to 1.91 % of the total amount of anodes received, which is considered to be acceptable along with the current rates (1.7 % - 3.0 %);

- There was no rejection of copper cathodes during the testing period in Labeling and coding center of Steel plant;
- Solid phase content in the electrolyte of the experimental series was 10.9 mg/dm<sup>3</sup>, which is 7.3% lower than in the control series - 11.7 mg/dm<sup>3</sup>;
- the content of impurity components in the experimental cathodes was 27.2 g/t, which is lower by 5.3% than in the control series.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ ОТЛИВКИ АНОДНОЙ МЕДИ

*Бородин А.Д.*

Заполярный государственный университет имени Н. М. Федоровского

В данном исследовании рассмотрен вопрос применения противопригарных покрытий на основе графита, предназначенных для процесса отливки анодной меди в медные изложницы. Основной целью данной работы стало снижение удельного расхода покрытия на тонну отливаемой меди. Показаны результаты проведения опытно-промышленных испытаний на этапах отливки медных анодов и электролитического рафинирования меди.

**Ключевые слова:** огневое рафинирование, анодная медь, литьё, изложница, противопригарные покрытия, графит, шамотный мертель, медный шлам

## **Актуальность исследования**

Противопригарные покрытия, применяемые на сегодняшний день в технологии огневого рафинирования на стадии отливки анодной меди в медные изложницы, представленные в виде водной суспензии огнеупорного порошка, имеют в своём составе, преимущественно оксиды кремния и алюминия (кремнезём и глинозём, соответственно). Несмотря на высокую степень адгезии покрытия к изложницам, частицы огнеупорного порошка срываются потоком расплавленной меди и концентрируются в центральной части полотна анода. Это приводит к необходимости частого пополнения слоя покрытий на изложнице. Удельный расход покрытия составляет 0,68 кг на 1 тонну отливаемых анодов.

Помимо высокого удельного расхода покрытий на отливку анодов, снижается КПД процесса электрорафинирования анодной меди ввиду наличия остатков огнеупорного порошка на полотне.

Известно, что чистая медь обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью, что в сочетании с высокой пластичностью позволяет широко использовать её в электрохимической и теплотехнической отраслях промышленности. Однако наличие примесей, в той или иной степени, ухудшает технические характеристики металла. Один из путей включения примесей в катодный осадок – зароботка твёрдых частиц электролитного шлама и противопригарного покрытия, используемого при отливке анодной меди в процессе электролитического рафинирования.

Для снижения удельного расхода покрытия возможно использование покрытия на графитовой основе со связующими добавками. Ранее в Плавильном участке № 3 плавильного цеха Медного завода (ПУ-3 ПЦ МЗ) проводили испытания противопригарного

покрытия на основе кристаллического графита в смеси с поливиниловым спиртом, однако, ввиду быстрого выгорания спирта частицы графита теряли адгезионную способность, а при добавлении шамотного мертеля брак оставался на высоком уровне. Одним из возможных приемлемых решений, представленных на российском рынке, является покрытие «Литоформ» марки 900 поставщика/производителя ООО «СПС», Самарская область, г. Тольятти, предназначенное для отливки цветных металлов серийного производства.

**Целью данной работы** является снижение количества твёрдых нерастворимых частиц в медном электролите цеха электролиза меди (ЦЭМ), поступающих с остатками противопригарного покрытия на поверхности медных анодов и с сохранением текущих производственных показателей по отливке медных анодов.

## **Методика проведения испытаний**

Текущее противопригарное покрытие, применяемое в настоящее время в ПУ-3 ПЦ МЗ – шамотный мертель – серобелый порошок с содержанием  $Al_2O_3$  не менее 31 % (далее – контрольное покрытие).

Экспериментальное покрытие («Литоформ» марки 900) представляет собой графитсодержащую пасту тёмно-коричневого цвета (далее – опытное покрытие).

Покрытия готовят по следующей методике. В специальной ёмкости с объёмом  $\approx 200$  дм<sup>3</sup> смешивают техническую воду с твёрдой частью (порошок шамотного мертеля) в соотношении 2 : 1 частей. Постоянное перемешивание суспензии обеспечивают методом барботирования при помощи сжатого воздуха. При приготовлении суспензии опытного покрытия соблюдают соотношение «Техническая вода : Литоформ», равным 3 : 1 частей.



**Таблица 1 – Химический состав противопригарных покрытий**

Наименование	Содержание, % (масс.)					
	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
Мертель огнеупорный алюмосиликатный (контрольное покрытие)	1,40	53,54	0,53	0,41	35,4	0,34
«Литоформ» марки 900 (опытное покрытие)	16,17	5,74	0,33	< 0,10	0,40	62,4

**Таблица 2 – Гранулометрический состав противопригарных покрытий**

Наименование	Выход класса крупности, %				
	-1,00 mm + 0,50 mm	- 0,50 mm + 0,10 mm	- 0,10 mm + 0,071 mm	- 0,071 mm + 0,045 mm	- 0,045 mm
Шамотный мертель (контрольное покрытие)	0,53	21,49	7,73	10,67	59,58
«Литоформ» марки 900 (опытное покрытие)	4,58	7,08	5,36	9,06	73,92



Рисунок 1 – Изложница с покрытием на основе шамотного мертеля



Рисунок 2 – Медный анод, отлитый с использованием шамотного мертеля

На две независимые медресазливочные машины (МРМ) устанавливаются 20 вновь отлитых изложниц. Перед первой разливкой контрольные и опытные изложницы затирают порошком шамотного мертеля. После первого круга отливки анодов, изложницы поливают, соответственно, суспензиями контрольного и опытного покрытия. Интенсивность поливки регулируют на основании визуальной оценки поверхности изложниц.

По окончании отливки и охлаждения анодов с использованием контрольного и опытного покрытий, партии годных анодов направляют в ЦЭМ МЗ, которыми оснащают две независимые серии электролизных ванн. Процесс электрорафинирования ведут с четырёхразовой выгрузкой анодов.

### **Обсуждение результатов испытаний в ПУ-3 ПЦ МЗ**

Химический и гранулометрический составы контрольного и опытного покрытий представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что основным компонентом опытного

покрытия является углерод, который не оказывает отрицательного влияния на качество катодного осадка.

В соответствии с данными таблицы 2, наблюдается увеличение выхода класса крупности  $-0,045$  мм на 14,3 % (абс.) и класса крупности  $+0,5$  мм – на 4,0 % (абс.) в опытном образце в сравнении с контрольным.

Известно, что при приготовлении суспензии покрытия, наносимой в дальнейшем на литейную форму, преобладание частиц с крупностью  $-0,05$  мм благоприятно сказывается на седиментационной устойчивости данной суспензии (устойчивость частиц к оседанию в ёмкости после окончания перемешивания). Частицы крупностью  $+0,5$  мм оседают на дно ёмкости, в связи с чем требуется непрерывное перемешивание суспензии. Увеличение седиментационной устойчивости позволяет после нанесения и сушки суспензии образовывать равномерный слой покрытия на всех изложницах, что положительно влияет на процесс отливки анодов.



Рисунок 3 – Изложницы, обработанные суспензией противопригарного покрытия «Литоформ» марки 900



Рисунок 4 – Медный анод, отлитый с использованием покрытия «Литоформ» марки 900

**Таблица 3 – Параметры электрорафинирования анодной меди в период ОПИ**

№ п/п	Наименование серии	Масса загруженных анодов, т	Выход скрапа, %	Продолжительность анодной кампании, СУТ	Масса партии катодов, т	Выход брака, %	Вес одного катода, кг	Продолжительность настоя, СУТ	Средняя нагрузка, кА	Среднее напряжение на серию, В
1	Опытная серия	269,1	12,0	17,4	70,3	0	69,7	5,4	356,5	10,4
					57,3	0	56,8	3,6		11,8
					54,0	0	53,6	2,9		13,4
					65,3	0	64,7	3,9		15,5
<b>Среднее значение</b>					<b>61,7</b>	<b>0</b>	<b>61,2</b>	<b>3,9</b>	<b>-</b>	<b>12,8</b>
2	Контрольная серия	269,7	12,3	17,3	49,8	0	49,4	3,2	356,5	10,4
					64,8	0	64,3	4,3		11,8
					70,0	0	69,5	4,2		13,6
					61,8	0	61,3	3,9		15,5
<b>Среднее значение</b>					<b>61,6</b>	<b>0</b>	<b>61,1</b>	<b>3,9</b>	<b>-</b>	<b>12,8</b>

В ПУ-3 ПЦ МЗ проводили разливку анодов с использованием опытного покрытия. По окончании процесса разливки анодной меди было получено 1151 шт. опытных анодов, из которых отбраковано 22 шт. (1,91 %) по следующим признакам:

- 7 шт. – посторонние включения;
- 11 шт. – заплески;
- 4 шт. – искривление электроконтактов (ушей).

Значение 1,91 % является приемлемым и находится на одном уровне с текущими показателями выхода брака анодов при огневом рафинировании черновой меди.

Контрольное покрытие (шамотный мертель) наносили на изложницы, установленные на независимую МРМ. На рисунке 1 показана изложница, покрытая суспензией шамотного мертеля (после сушки).

Анод, отлитый в изложницу, покрытую шамотным мертелем (контрольным покрытием), представлен на рисунке 2.

После испарения влаги суспензии опытного покрытия с изложницы готовое покрытие приобрело чёрную окраску, характерную для графитовых огнеупорных наполнителей, что наглядно показано на рисунке 3.

Анод, отлитый в изложницу, обработан-

ную суспензией покрытия «Литоформ», представлен на рисунке 4.

Удельный расход опытного покрытия в период опытно-промышленных испытаний (ОПИ) составил 0,34 кг на 1 тонну отливаемой меди при соотношении Ж : Т (Техническая вода : Литоформ) = 3 : 1, что меньше расхода контрольного покрытия (0,68 кг/т анодной меди) в 2 раза.

Обсуждение результатов испытаний в ЦЭМ МЗ

ОПИ опытных анодов проводили в ЦЭМ МЗ. Содержание меди в электролите контрольной и опытной серий составило от 60,2 до 61,8 г/дм<sup>3</sup>. В среднем, концентрация серной кислоты в электролите опытной серии составила 159,2 г/дм<sup>3</sup>, контрольной – 165,2 г/дм<sup>3</sup>.

В таблице 3 представлены основные параметры электролитического рафинирования контрольных и опытных анодов.

Из данных таблицы 3 следует, что условия электрорафинирования опытных и контрольных анодов были идентичными. Содержание твёрдой фазы в электролите контрольной серии составило 10,9 мг/дм<sup>3</sup>, что на 7,3 % ниже, чем в контрольной – 11,7 мг/дм<sup>3</sup>. При этом содержание примесных компонен-

тов в опытных катодах составило 27,2 г/т, что на 5,9 % ниже, чем в контрольных – 28,9 г/т.

По итогам испытаний в ПУ-3 ПЦ и ЦЭМ МЗ, при использовании противопригарного покрытия «Литоформ» марки 900 не обнаружено негативного влияния на технологические параметры отливки анодов и электрорафинирования с получением катодной меди, соответствующей марке М00к по ГОСТ 859.

Методика приготовления покрытий не претерпела существенных изменений, за исключением корректировки Ж : Т с 2 : 1 до 3 : 1, что позволило снизить удельный расход противопригарного покрытия с 0,68 кг/т до 0,34 кг/т. При этом снижение остаточного количества покрытия, поступающего с медными анодами в ЦЭМ, снижает риск получения бракованной катодной меди поскольку попадание мелкодисперсных нерастворимых частиц покрытия провоцирует появление плавучего шлама. Помимо того, повышается качество медных катодов по содержанию примесных компонентов.

Дальнейшее решение по замене шамотного мертеля на углеродсодержащее покрытие будет приниматься с учетом экономической целесообразности мероприятия.

### **Выводы:**

- удельный расход противопригарного покрытия «Литоформ» марки 900 составил 0,34 кг на тонну отливаемой меди, что в 2 раза ниже расхода шамотного мертеля (0,68 кг/т);
- брак медных анодов при отливке меди с применением опытного покрытия составил 1,91 % от общего количества полученных анодов, что считается приемлемым наряду с текущими показателями (1,7 % – 3,0 %);
- брак медных катодов за время проведения ОПИ в ЦЭМ МЗ отсутствовал;
- содержание твёрдой фазы в электролите опытной серии составило 10,9 мг/дм<sup>3</sup>, что ниже на 7,3 %, чем в контрольной серии – 11,7 мг/дм<sup>3</sup>;
- содержание примесных компонентов в опытных катодах составило 27,2 г/т, что ниже на 5,3 %, чем в контрольных.

# BUILDING A MACHINE LEARNING MODEL FOR AUTOCLAVE PROCESSES

*Laevskiy S.<sup>1</sup>, Markelov A.<sup>1</sup>, Fomenko I.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia

Data analysis and machine learning have long been used in banks and financial institutions to solve problems of credit scoring and investment risk forecasting, in marketing to segment customers and create personalized offers, in insurance to predict the occurrence of insurance events, in GPS navigation to create optimal routes, and in trade and logistics to manage inventories and assortment.

Currently, in metallurgy as well, there is an active implementation of various projects related to machine learning and deep learning models. These models are quite actively used in enrichment processes, equipment simulation and inventory analysis.

In this paper, the main objective is to show the possibilities of complex data analysis by the example of autoclave oxidation and the possibility to build predictive models for the quality of the obtained raw materials on the basis of the available process data. Hydrometallurgical operations are quite complex systems, the modeling of which presents great difficulties associated with the course of many complex chemical processes, as well as complex hydrodynamics in the applied apparatus. Therefore the use of machine learning and deep learning methods in this area is the most justified.

The use of automated control systems allows to obtain data on the quality of the process in a timely manner and to adjust the parameters more accurately. Also, independent

calculation of target values will allow to more accurately distinguish anomalies in the results of chemical analysis related to errors in the analysis itself and/or incorrect sampling.

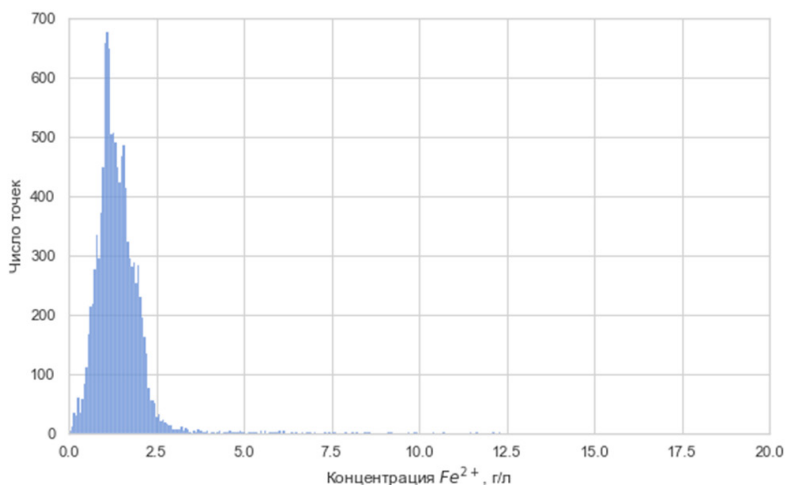
The input data for the analysis and subsequent modeling was a set of disparate files obtained from various sources. The value of Fe<sup>2+</sup> concentration in the slurries after the autoclave, i.e., after low-pressure flashtank discharge, was chosen as the target variable for prediction based on the available data. The iron concentration data are obtained from the laboratory and have an interval of 1 to 2 hours.

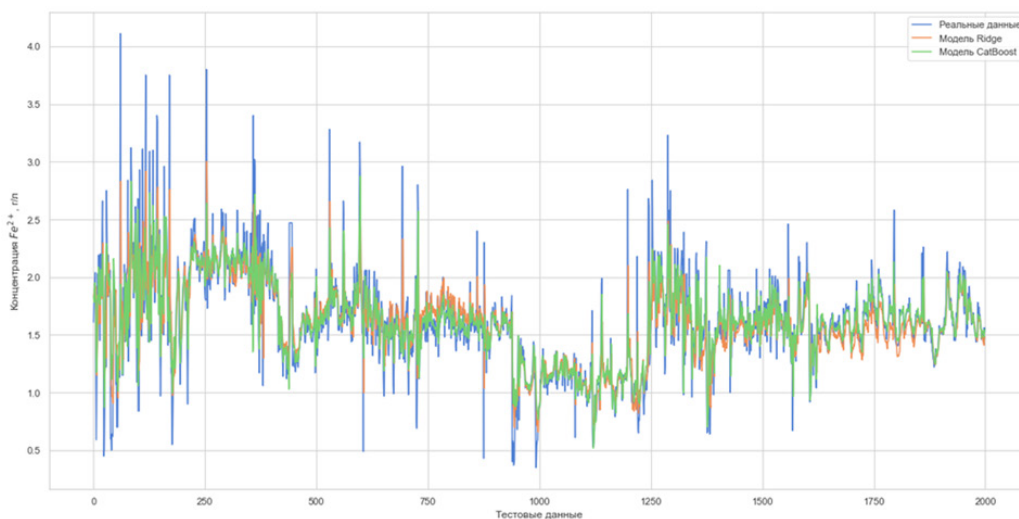
The data obtained from the production were processed and combined into a single array containing information from all services of the plant - the current parameters of the apparatus, data on the quality of incoming and outgoing raw materials.

As part of the work, a correlation analysis of the available factors and their impact on the target variable was carried out.

According to the results of the correlation analysis, it was concluded that there is no strong relationship between the target variable, Fe<sup>2+</sup> concentration, and the other parameters. But it should be noted that the presence or absence of correlation dependence is not a guarantee of a causal relationship between the parameters.

Two machine-learning models have been built on the available data set, a linear model and a gradient boosting model (Catboost).





Model	Option	RMSE	MAE	R2
Linear	1	0,6338	0,4857	0,0
	2	0,3114	0,2041	0,5051
	3	0,2634	0,1609	0,7287
Boosting	1	0,5237	0,4156	0,0
	2	0,3701	0,2637	0,3009
	3	0,2394	0,1384	0,7759

Several variants of initial data processing and different variants of additional indicators obtained from the available ones were used. So, using time lags from 1 to 5 hours improves prediction accuracy significantly, the absolute error decreases from 0,48-0,41 to 0,13-0,2 g/l (options 2 and 3). Prediction results on test data are shown in the figure below.

As a result of the work, it is shown that the building of models for technological processes, based on real data, is possible and allows to obtain fairly accurate results. Such systems can be used both for creating digital twins, for enterprise performance analysis and cost optimization, and for recommendation systems to help operators in their work.

# ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ

*Лаевский С.И.<sup>1</sup>, Маркелов А.В.<sup>1</sup>, Фоменко И.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, г. Санкт-Петербург, Россия

Анализ данных и машинное обучение уже давно применяется в банках и финансовых институтах для решения задач кредитного скоринга и прогнозирования инвестиционных рисков, в маркетинге – для сегментации клиентов и создания персонализированных предложений, в страховании – для прогнозирования наступления страховых случаев, в GPS-навигации – для прокладки оптимальных маршрутов, а также в торговле и логистике для управления запасами и ассортиментам.

В настоящее время и в области металлургии имеет место активное внедрение различных проектов, связанных с моделями машинного и глубокого обучения. Достаточно активно данные модели используются в процессах обогащения, моделирования работы оборудования и анализе запасов.

В настоящей работе основная задача заключается в том, чтобы показать возможности комплексного анализа данных на примере автоклавного окисления и возможность построения прогнозных моделей по качеству получаемого сырья на основании имеющихся данных по процессу. Гидрометаллургические операции представляют собой достаточно сложные системы, моделирование которых представляет большие трудности связанные с протеканием множества сложных химических процессов, а также сложной гидродинамикой в применяемых аппаратах. Поэтому применение методов машинного и глубокого обу-

чения именно в этой сфере наиболее оправдано.

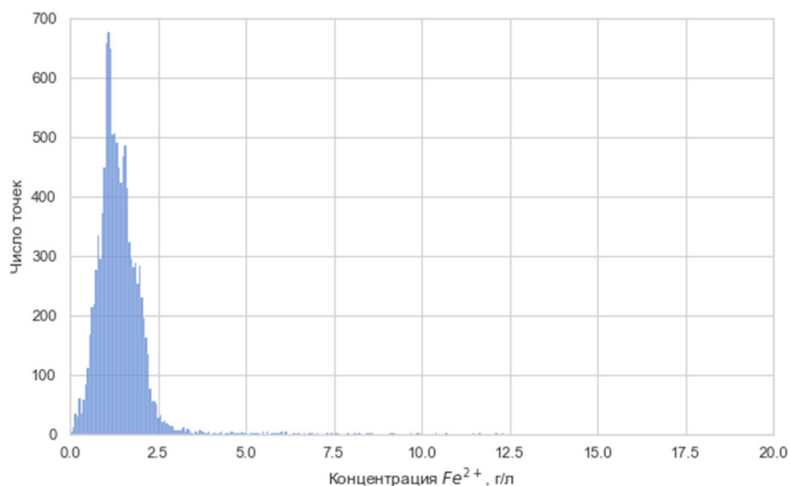
Использование автоматизированных систем управления позволяет оперативно получать данные о качестве проведения процесса и точнее выполнять регулировку параметров. Также независимый расчёт целевых показателей позволит точнее выделять аномалии в результатах химического анализа, связанные с ошибками в самом анализе и/или некорректном отборе пробы.

Исходные данные для проведения анализа и последующего моделирования представляли собой набор разрозненных файлов, полученных из различных источников. В качестве целевой переменной для предсказания на основе имеющихся данных выбрано значение концентрации  $Fe^{2+}$  в пульпах после автоклава, то есть после выгрузки самоиспарителя низкого давления. Данные по концентрации железа получены от лаборатории и имеют интервал от 1 до 2 часов.

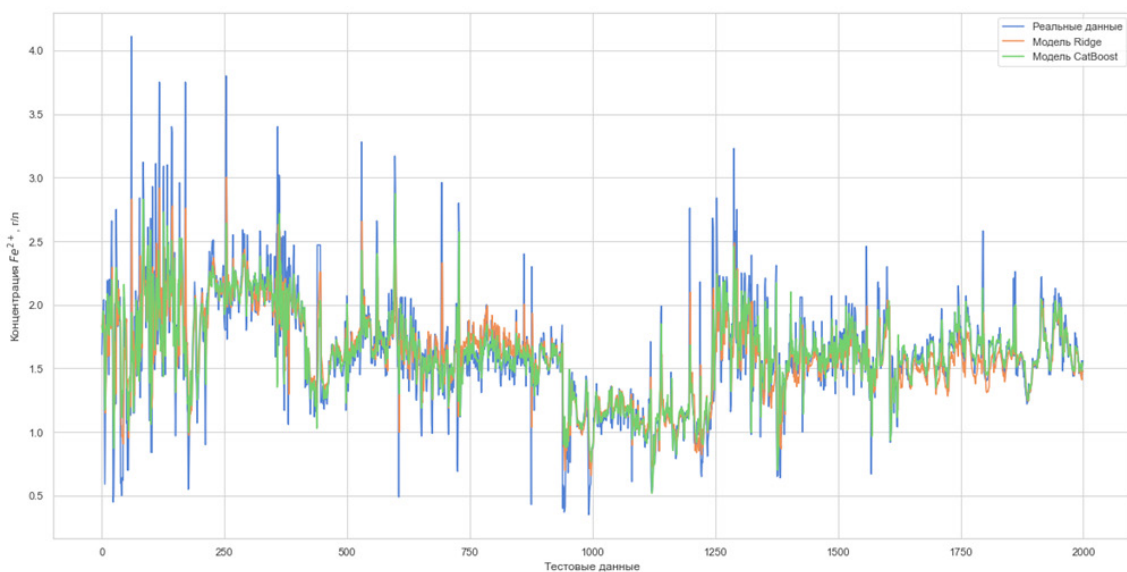
Полученные с производства данные были обработаны и объединены в единый массив, содержащий информацию со всех служб завода – текущие параметры работы аппарата, данные по качеству входящего и выходящего сырья.

В рамках работы проведён корреляционный анализ имеющихся факторов и их влияния на целевую переменную.

По результатам корреляционного анализа был сделан вывод о том, что нет сильных



Модель	Вариант	RMSE	MAE	R2
Линейная модель	1	0,6338	0,4857	0,0
	2	0,3114	0,2041	0,5051
	3	0,2634	0,1609	0,7287
Бустинг	1	0,5237	0,4156	0,0
	2	0,3701	0,2637	0,3009
	3	0,2394	0,1384	0,7759



связей между целевой переменной, концентрацией  $Fe^{2+}$ , и остальными параметрами, но следует отметить, что наличие или отсутствие корреляционной зависимости не является залогом наличия причинно-следственной связи между параметрами.

На имеющемся массиве данных были построены две модели машинного обучения имеющие достаточно широкое применение – линейная модель и модель градиентного бустинга (Catboost).

Использовалось несколько вариантов обработки исходных данных и различные варианты дополнительных показателей, полученных из имеющихся. Так использование временных лагов от 1 до 5 часов позволяет существенно повысить точность прогнозирования, абсолютная ошибка снижается с 0,48-0,41 до 0,13-0,2 г/л (варианты 2 и 3). Результаты прогнозирования на тестовых данных показаны на рисунке ниже.

В результате работы показано, что построение предсказательных моделей для технологических процессов, основываясь на реальных данных, возможно и позволяет получать достаточно точные результаты. Подобные системы можно использовать как при создании цифровых двойников, для анализа работы предприятий и оптимизации затрат, так и для рекомендательных систем, помогающих операторам в работе.



# EXTRACTION OF SCANDIUM FROM ELECTROSTATIC PRECIPITATOR DUST OF BAUXITE SINTERING FURNACE USING SELECTIVE RESIN PUROMET MTS9580

*Napol'skikh J., Shoppert A., Loginova I.*

Non-Ferrous Metallurgy Department, The Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

One of the potential sources for the production of scandium and other rare earth elements (REEs) is the waste of alumina production - electrostatic precipitators dust (EPD) of sintering furnaces. It is an intermediate product of the sintering process, which is formed in a rotary tube furnace during the sintering of low-quality bauxite. The particle size of this dust is less than 20 microns, while it contains about 50-100 g/t of scandium, which is comparable to the red mud of the Bayer method. Red mud (RM), along with environmental pollution, contains a relatively large amount of scandium and other rare earth elements due to almost all components are concentrated in RM, except for alumina, during industrial production. According to available estimates, 70-80% of the world's scandium reserves are contained in alumina production industrial waste.

To extract rare-earth elements from RM, the latter is leached using various high-concentration acids for the subsequent extraction of valuable elements from the obtained technological solutions of complex composition. The disadvantages of the known methods for the Sc and other REEs extraction from red mud are the high content of macrocomponents in the productive solution and the high consumption of reagents, which is necessary to achieve a high degree of extraction.

Many studies have shown that REEs in RM are mainly associated with Fe-minerals. At the same time, they are either adsorbed on the surface of these minerals, or are located inside a solid matrix formed by these minerals. As a result, to extract more than 50% of REEs, it is necessary to carry out leaching at  $\text{pH} < 2$ . At higher pH, additional thermochemical or mechanical activation is required to intensify the leaching process. EPD particles, which must first be washed from soda and aluminates with water (water leaching to form EPD-W), have already undergone thermal and alkaline activation, and are sufficiently crushed. In addition, as a result of dust leaching with water, almost all REEs are concentrated in the solid residue, since their content, according to the analysis, approximately doubles. The results of electron

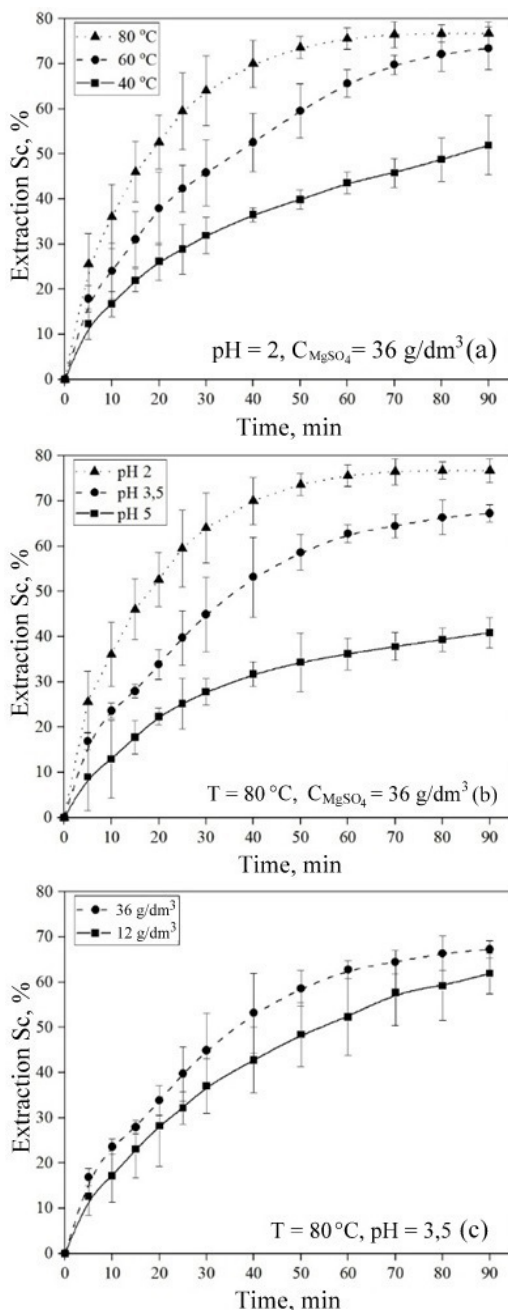


Figure 1 - Dependence on scandium extraction from EPD-W on the duration of leaching at different temperatures (a), pH (b) and  $\text{MgSO}_4$  concentration (c)

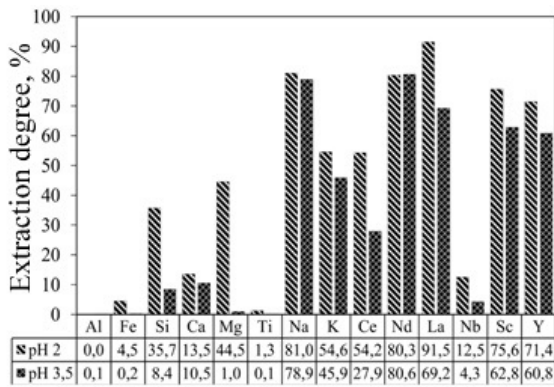


Figure 2 - Influence of pH on the extraction degree of REEs and macrocomponents from EPD-W at 80 °C, MgSO<sub>4</sub> concentration of 36 g/dm<sup>3</sup> and duration of 60 min

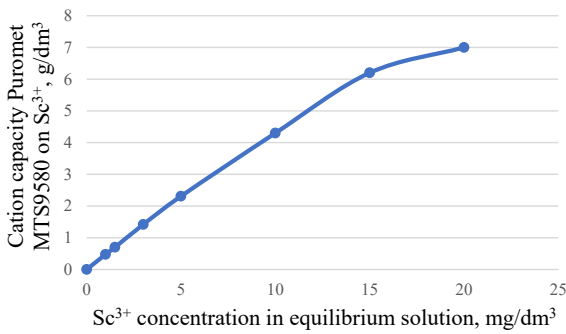


Figure 3 - Scandium sorption isotherm on Puromet MTS9580 from a model sulfuric acid solution at pH 3.5

probe microanalysis (EPMA) showed that the scandium in the red mud obtained after leaching EPD with water is mainly associated with iron minerals [1].

In this work, studies were carried out on the extraction of rare earth elements from EPD-W by highly dilute acid solutions. To remove diffusion restrictions caused by a low concentration of H<sup>+</sup> ions, magnesium sulfate was additionally introduced into the system, which, as shown earlier [2], which acts as a desorbing agent for REEs adsorbed on the surface of minerals. Efficiency of REEs extraction from EPD was evaluated at different leaching duration, temperature, pH, and MgSO<sub>4</sub> concentration (Figure 1).

At 80°C and pH 2, more than 75% of scandium was extracted, which is apparently associated with easier access to REEs that can be connected with their double concentration after aqueous leaching. The change in magnesium concentration does not have such a significant effect on the degree of extraction of scandium as other parameters. The graphs show that pH

and temperature have a significant effect on the extraction from EPD-W, other things being equal. Thus, a decrease from 80°C to 40°C led to a decrease in the degree of extraction of Sc by 32%, and an increase in pH from 2 to 5, other things being equal, reduced the degree of extraction of scandium after 60 min by 40%.

Comparison of the degree of extraction of macrocomponents and REEs from EPD-W at pH 2 and 3.5, temperature 80 °C, MgSO<sub>4</sub> concentration 36 g/dm<sup>3</sup> and duration 60 minutes (Figure 2) showed that an increase in pH leads to the formation of insoluble salts and a decrease in extracting all components. A more significant effect of the increase in pH is seen on macrocomponents, especially Fe, Ti, Si, since at pH above three they begin to precipitate out of solution in the form of hydroxides. Due to the addition of magnesium salts in the weakly acidic leaching of EPD-W, in which scandium and other rare earth elements are in an adsorbed form, and not enclosed in a solid matrix of minerals, it is possible to selectively extract valuable components without dissolving iron and titanium.

Among the methods for extracting Sc from complex productive leaching solutions, the most promising are sorption extraction and concentration of the metal with chelating sorbents [3]. As a sorbent in this study, we used Puromet MTS9580 ion exchange resin, which has selectivity with respect to rare earth elements. Scandium sorption was carried out on model solutions with a concentration of 1-20 mg/dm<sup>3</sup> for 8 hours at a pH of 3.5 at a temperature of 25 °C. Based on the results, a sorption isotherm was obtained (Figure 3), which has the character of a convex isotherm, which qualitatively indicates a high affinity of the ion exchanger for this type of absorbed ions.

**Table 1 - Calculation of correlation coefficients for scandium sorption models**

Model	Parameter	Value
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,9834
	Q <sub>∞</sub> , г/ДМ <sup>3</sup>	8,5763
	K <sub>L</sub> , ДМ <sup>3</sup> /МГ	0,9848
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,9750
	K <sub>F</sub> , ДМ <sup>3</sup> /МГ	3,4395
Temkin	R <sup>2</sup>	0,9625
	K <sub>T</sub> , ДМ <sup>3</sup> /МГ	1615

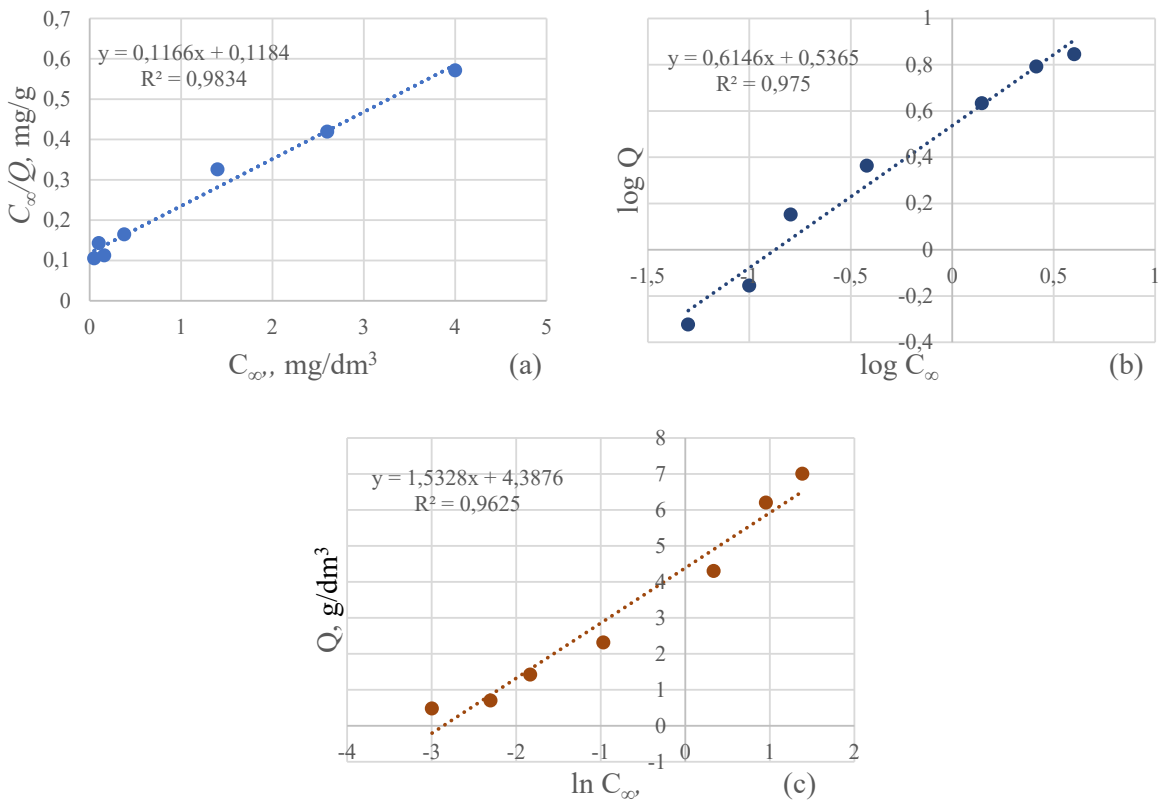


Figure 4 - Linear form of the sorption isotherm according to the equation:  
a - Langmuir, b - Freundlich, c - Temkin

According to the equations of thermodynamic models, the linear forms of the scandium sorption isotherm on the Puomet MTS9580 cation exchange resin in the H<sup>+</sup>-form at a temperature of 25 ° C and pH = 3.5 were constructed, which are shown in Figure 6.. From the coefficient values a and b of the equation of the straight line  $y=ax+b$ , the main thermodynamic parameters of the sorption equilibrium can be calculated. For each model, the equations (Figure 4) and the values of the multiple correlation coefficients  $R^2$  (Table 1) were obtained.

Scandium sorption data for Puomet MTS9580 are satisfactorily ( $R^2 > 0.9$ ) described by straight lines and can be used to describe the sorption process and calculate thermodynamic parameters. To describe the sorption of Sc by the cation exchanger, the Langmuir model is best suited (the highest value of the correlation coefficient  $R^2=0,9834$ ). The capacity constant according to the Langmuir equation  $K_L= 0,9848$ , while the maximum calculated capacity  $Q_{\infty}= 8,5763$  g/dm<sup>3</sup>.

## Conclusions

The study of the extracting scandium possibility and other rare earth elements (REEs) from electrostatic precipitator dust by dilute acid solutions followed by sorption on Puomet MTS9580 ion exchange resin showed the need for water leaching, which makes it possible to increase the content of valuable components in the solid residue by almost two times and reduce acid costs.

Subsequent leaching at pH above 3 in the presence of magnesium cations allows to selectively extract scandium and REEs into solution with a minimum co-extraction of iron, aluminum, and titanium. The use of MTS9580 resin allows carrying out further separation of rare earth elements from macrocomponents and obtaining scandium-rich solutions.

According to the thermodynamic model equations linear forms of sorption isotherms were constructed to determine the predominant mechanism of sorption. The Langmuir model better describes the equilibrium data

of scandium sorption under static conditions, which indicates the formation of a monomolecular Sc layer on the surface of the MTS9580 resin, and all active centers have the same energy and enthalpy.

The extraction of additional components from semi-finished products will increase the

economic efficiency of the process and reduce environmental pollution.

The research was supported by RSF № 22-29-01515.

### **Bibliography**

- 1 Chaikin L., Shoppert A., Valeev D., Loginova I., Napol'skikh J. Concentration of Rare Earth Elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Water and Alkali Leaching of Bauxite Sintering Dust // Minerals, 2020, Vol. 10, No. 6, P. 500.
- 2 Shoppert A., Loginova I., Napol'skikh J., Valeev D. High-Selective Extraction of Scandium (Sc) from Bauxite Residue (Red Mud) by Acid Leaching with  $MgSO_4$  // Materials, 2022, Vol. 15, No. 4, P. 1343.
- 3 Myasoedova, G.V. Chelating sorbents / G.V. Myasoedova, S.B. Savin. – M.: Nauka, 1984. – 173 c.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ ПЕЧИ СПЕКАНИЯ БОКСИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕКТИВНОЙ СМОЛЫ PUROMET MTS9580

*Напольских Ю.А., Шонперт А.А., Логинова И.В.*

Кафедра металлургии цветных металлов, ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Одним из потенциальных источников для получения скандия и других редкоземельных элементов (РЗЭ) является отход глиноземного производства – пыль электрофильтров печей спекания (ПЭФ). Это промежуточный продукт спекательного передела, который образуется во вращающейся трубчатой печи при спекании низкокачественного боксита. Размер частиц данной пыли менее 20 мкм, при этом она содержит порядка 50-100 г/т скандия, что сопоставимо с красными шламами способа Байера. Красные шламы наряду с загрязнением окружающей среды содержат относительно много скандия и других РЗЭ ввиду того, что в них концентрируется практически все компоненты, кроме глинозема, при промышленном производстве. По имеющимся оценкам, 70-80 % мировых запасов скандия содержится в промышленных отходах производства глинозема.

Для извлечения РЗЭ из КШ последний выщелачивают с использованием различных кислот высокой концентрации для последующего извлечения ценных элементов из полученных технологических растворов сложного состава. Недостатком известных способов для извлечения скандия и других РЗЭ из красного шлама являются высокое содержание в продуктивном растворе макрокомпонентов и высокий расход реагентов, что необходимо для достижения высокой степени извлечения.

Во многих исследованиях показано, что РЗЭ в КШ в основном ассоциированы с минералами Fe. При этом они либо являются сорбированными на поверхности данных минералов, либо находятся внутри твердой матрицы, образованной данными минералами. В результате, для извлечения более 50 % РЗЭ необходимо проводить выщелачивание при  $\text{pH} < 2$ . При более высоком  $\text{pH}$  необходима дополнительная термохимическая или механическая активация для интенсификации процесса выщелачивания. Частицы ПЭФ, которые необходимо предварительно отмыть от соды и алюминатов водой (водное выщелачивание с образованием ПЭФ-В), уже прошли термическую и щелочную активацию, и достаточно измельчены. Кроме того, в

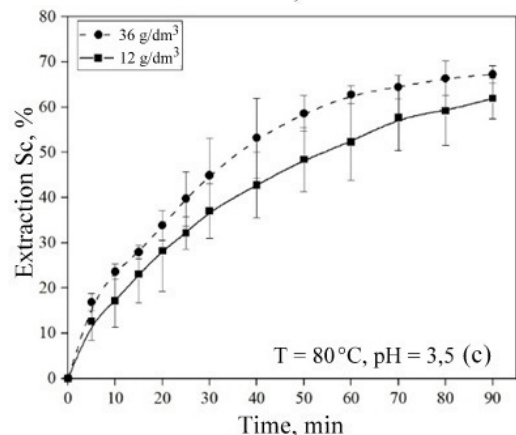
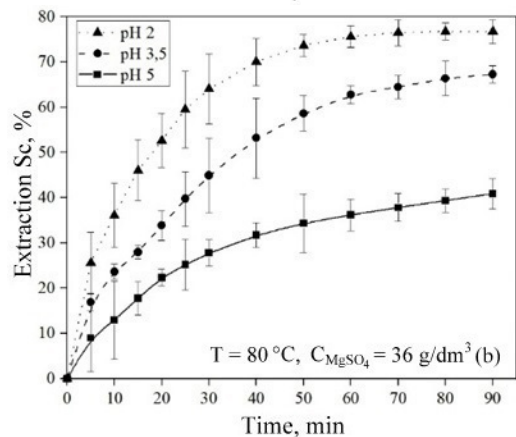
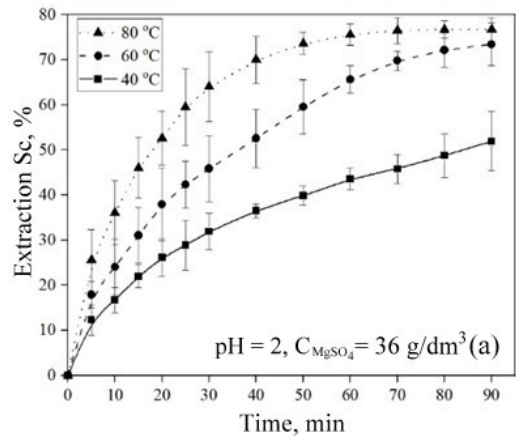


Рисунок 1 – Зависимость извлечения скандия из ПЭФ-В от продолжительности выщелачивания при различных значениях температуры (а),  $\text{pH}$  (б) и концентрации  $\text{MgSO}_4$  (в)

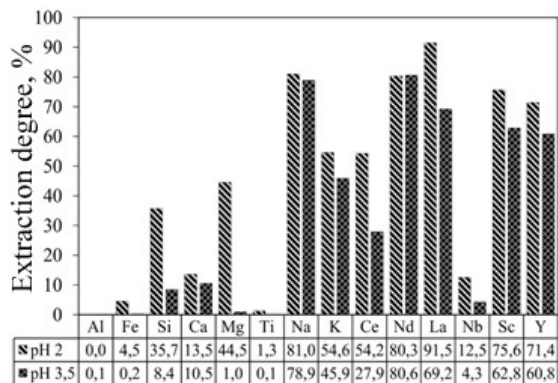


Рисунок 2 – Влияние pH на степень извлечения РЗЭ и макрокомпонентов из ПЭФ-В при 80 °С, концентрации  $MgSO_4$  36 г/дм<sup>3</sup> и продолжительности 60 мин

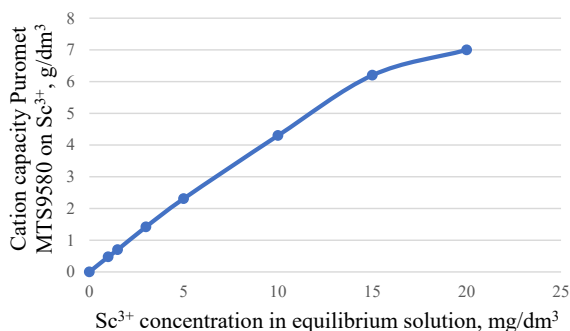


Рисунок 3 – Изотерма сорбции скандия на Puromet MTS9580 из модельного сернокислого раствора при pH равном 3,5

результате выщелачивания пыли водой практически все РЗЭ концентрируются в твердом остатке, так как их содержание, согласно анализу, увеличивается примерно в два раза. Результаты электронно-зондового микроанализа (ЕРМА) показали, что скандий в красном шламе, полученном после выщелачивания ПЭФ водой, в основном ассоциирован с минералами железа [1].

В данной работе были проведены исследования по извлечению РЗЭ из ПЭФ-В сильно разбавленными растворами кислоты. Для снятия диффузионных ограничений, вызванных низкой концентрацией ионов  $H^+$ , дополнительно в систему вводился сульфат магния, который как показано ранее [2], выступает в роли десорбирующего агента для РЗЭ сорбированного на поверхности минералов. Оценку эффективности извлечения РЗЭ из ПЭФ проводили при разной продолжительности выщелачивания, температуры, pH и концентрации  $MgSO_4$  (рисунок 1).

При 80 °С и pH 2 извлекали более 75 % скандия, что, по-видимому, связано с облегченным доступом к РЗЭ в результате их двукратного концентрирования после водного выщелачивания. Изменение концентрации магния оказывает не столь значительное влияние на степень извлечения скандия, как другие параметры. На графиках видно, что существенное влияние на извлечение из ПЭФ-В при прочих равных условиях оказывают pH и температура. Так, снижение с 80 °С до 40 °С приводило к уменьшению степени извлечения Sc на 32 %, а повышение pH с 2 до 5 при прочих равных условиях снижало степень извлечения скандия после 60 мин на 40 %.

Сравнение степени извлечения из ПЭФ-В макрокомпонентов и РЗЭ при pH 2 и 3,5, температуре 80 °С, концентрации  $MgSO_4$  36 г/дм<sup>3</sup> и продолжительности 60 минут (рисунок 2) показало, что повышение pH приводит к образованию нерастворимых солей и снижению степени извлечения всех компонентов. Более существенное влияние повышения pH видно на макрокомпонентах, особенно Fe, Ti, Si, так как при pH выше трех они начинают осажаться из раствора в виде гидроксидов. За счет добавления солей магния при слабокислом выщелачивании ПЭФ-В, в которой скандий и другие РЗЭ находятся в адсорбированном виде, а не заключены в твердую матрицу минералов, появляется возможность селективного извлечения ценных компонентов, без растворения железа и титана.

Среди методов извлечения Sc из сложных продуктивных растворов выщелачивания наиболее перспективно сорбционное извлечение и концентрирование металла хелатообразующими сорбентами [3]. В качестве сорбента в данном исследовании использо-

**Таблица 1 – Расчет коэффициентов корреляции для моделей сорбции скандия**

Модель	Параметры	Значения
Ленгмюра	$R^2$	0,9834
	$Q_\infty$ , г/дм <sup>3</sup>	8,5763
	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	0,9848
Фрейндлиха	$R^2$	0,9750
	$K_F$ , дм <sup>3</sup> /мг	3,4395
Темкина	$R^2$	0,9625
	$K_T$ , дм <sup>3</sup> /мг	1615

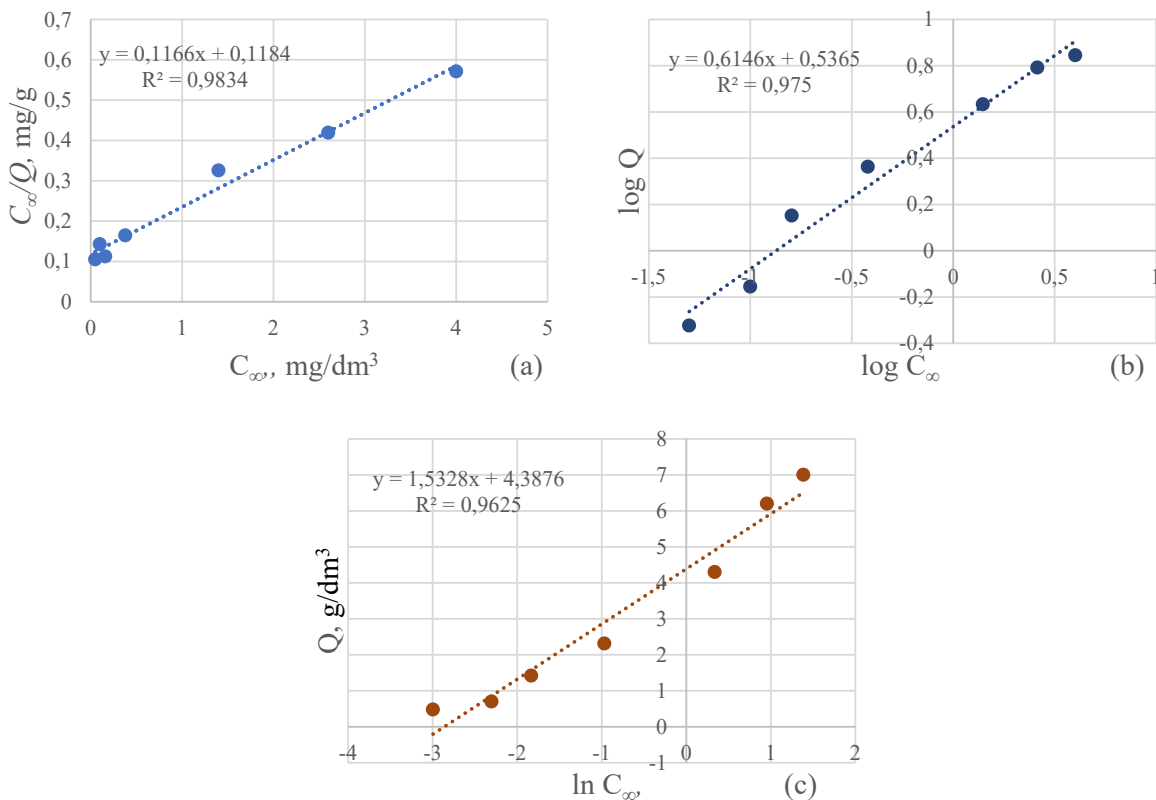


Рисунок 4 – Линейная форма изотермы сорбции по уравнению: а – Ленгмюра, б – Фрейндлиха, в – Темкина

вали ионообменную смолу Puomet MTS9580, обладающую селективностью по отношению к редкоземельным элементам. Сорбция скандия проводилась на модельных растворах с концентрацией 1-20 мг/дм<sup>3</sup> за 8 часов при pH равном 3,5 при температуре 25 °С. По результатам выведена изотерма сорбции (рисунок 3), которая имеет характер выпуклой изотермы, что качественно свидетельствует о высоком сродстве ионита к данному виду поглощаемых ионов.

По уравнениям термодинамических моделей построены линейные формы изотермы сорбции скандия на катионите Puomet MTS9580 в H<sup>+</sup>-форме при температуре 25 °С и pH=3,5, которые представлены на рисунке 6. По значениям коэффициентов а и b уравнения прямой  $y=ax+b$  можно рассчитать основные термодинамические параметры сорбционного равновесия. Для каждой модели были получены уравнения (рисунок 4) и значения коэффициентов множественной корреляции  $R^2$  (таблица 1).

Данные по сорбции скандия для Puomet MTS9580 удовлетворительно ( $R^2 > 0,9$ ) описываются прямыми линиями и могут

быть применены для описания процесса сорбции и расчета термодинамических параметров. Для описания сорбции Sc катионитом лучше всего подходит модель Ленгмюра (наибольшее значение коэффициента корреляции  $R^2=0,9834$ ). Константа емкости по уравнению Ленгмюра  $K_L= 0,9848$ , при этом предельная расчетная емкость  $Q_\infty$  составила 8, 5763 г/дм<sup>3</sup>.

### Выводы

Исследование возможности извлечения скандия и других редкоземельных элементов (РЗЭ) из пыли электрофильтров разбавленными растворами кислоты с последующей сорбцией на ионообменной смоле Puomet MTS9580 показало необходимость водного выщелачивания, что позволяет повысить содержание ценных компонентов в твердом остатке практически в два раза и снизить затраты кислоты.

Последующее выщелачивание при pH выше 3 в присутствии катионов магния позволяет провести селективное извлечение скандия и РЗЭ в раствор при минимальном соизвлечении железа, алюминия и титана. Применение смолы MTS9580 позволяет

провести дальнейшее разделение РЗЭ от макрокомпонентов и получить богатые по скандию растворы.

По уравнениям термодинамических моделей построены линейные формы изотерм сорбции, что позволило определить преобладающий механизм сорбции. Модель Ленгмюра лучше описывает равновесные данные сорбции скандия в статических условиях, что говорит об образовании мономолекулярного слоя Sc на поверхности смолы MTS9580, а все активные центры обладают одинаковой энергией и энтальпией.

Извлечение дополнительных компонентов из полупродуктов позволит повысить экономическую эффективность передела и снизить загрязнение окружающей среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01515.

### Список литературы

- 1 Chaikin L., Shoppert A., Valeev D., Loginova I., Napol'skikh J. Concentration of Rare Earth Elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Water and Alkali Leaching of Bauxite Sintering Dust // Minerals, 2020, Vol. 10, No. 6, P. 500.
- 2 Shoppert A., Loginova I., Napol'skikh J., Valeev D. High-Selective Extraction of Scandium (Sc) from Bauxite Residue (Red Mud) by Acid Leaching with  $MgSO_4$  // Materials, 2022, Vol. 15, No. 4, P. 1343.
- 3 Мясоедова, Г.В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Савин. – М.: Наука, 1984. – 173 с.



# LOW-TEMPERATURE AUTOCLAVE LEACHING OF CHALCOPYRITE IN THE PRESENCE OF Cu(II) and Fe(III) IONS

*Tretiak M.A.<sup>1</sup>, Karimov K.A.<sup>1</sup>, Soliev M.A.<sup>1</sup>, Kritskii A.V.<sup>1</sup>, Rogozhnikov D.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Scientific Laboratory of Advanced Technologies for the Complex Processing of Mineral and Technogenic Raw Materials of Nonferrous and Ferrous Metals, INMT, Ural Federal University named by the first President of Russia B.N., Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

**Abstract.** This paper presents the research results on low-temperature autoclave oxidative leaching of a sulfide mineral, chalcopyrite. The patterns of dissolution of chalcopyrite with the Cu (II) and Fe (III) ions addition to the system have been studied. The parameters that ensure the maximum extraction of copper and iron under given conditions are determined.

**Key words:** chalcopyrite, autoclave leaching, copper, iron, sulfuric acid, oxygen.

Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) is the most common sulfide in copper deposits worldwide. Research on the hydrometallurgical processing of raw materials containing  $\text{CuFeS}_2$  has been carried out since the beginning of the 20th century. A significant part of the works is devoted to the autoclave dissolution of chalcopyrite in acidic media under different conditions [1–6], however, the results of similar works have some discrepancies.

The purpose of this work is to study the dissolution of chalcopyrite under conditions of autoclave oxidative leaching at a temperature not exceeding 100 °C in the presence of copper (II) and iron (III) ions.

The chemical and mineralogical compositions, particle size of the studied raw materials were determined using X-ray fluorescence spectrometry (EDX-7000, Shimadzu), X-ray diffractometry (XRD-7000, Shimadzu), laser diffraction (Helos/BR, Sympates). The chemical composition of the raw materials is presented in Table 1. Diffractogram is shown in Figure 1. The diagram of the integral distribution of particles is shown in Figure 2.

According to chemical and X-ray analysis, the used chalcopyrite is of high purity; particle size (100% < 75  $\mu\text{m}$ , average size 5–30  $\mu\text{m}$ ). The matrix of experiments was planned and analyzed using the Statgraphics program.

**Table 1 - Chemical composition of the test material sample**

Component	Cu	Fe	S
%	33,4	32,0	34,6

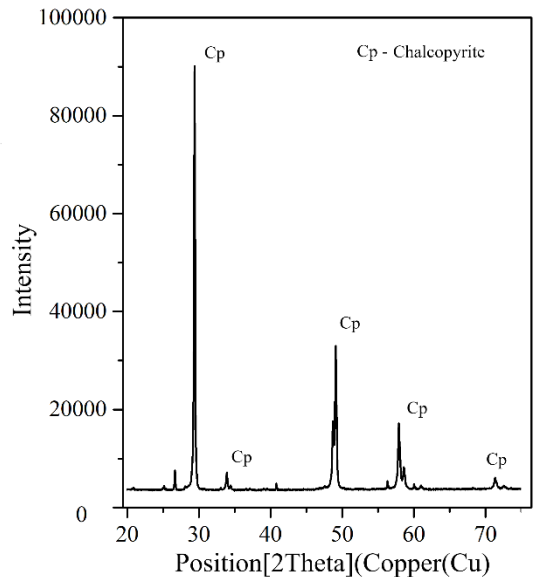


Figure 1 – X-ray phase analysis of raw material

The studied parameters were:

- Partial pressure of oxygen (0.2 – 0.75 MPa)
- Sulfuric acid concentration (12 – 50 g/dm<sup>3</sup>)
- Concentration of copper (II) ions (1 – 3 g/dm<sup>3</sup>)
- Concentration of iron (III) ions (2.5 – 10 g/dm<sup>3</sup>)
- Duration of the experiment (60 – 240 min)
- The temperature of the experiments was maintained constant (100 °C) to exclude the formation of sulfide granules

The experiments were carried out in an autoclave with a volume of 1 dm<sup>3</sup>. The autoclave is equipped with electric heating and temperature control systems. The stirrer

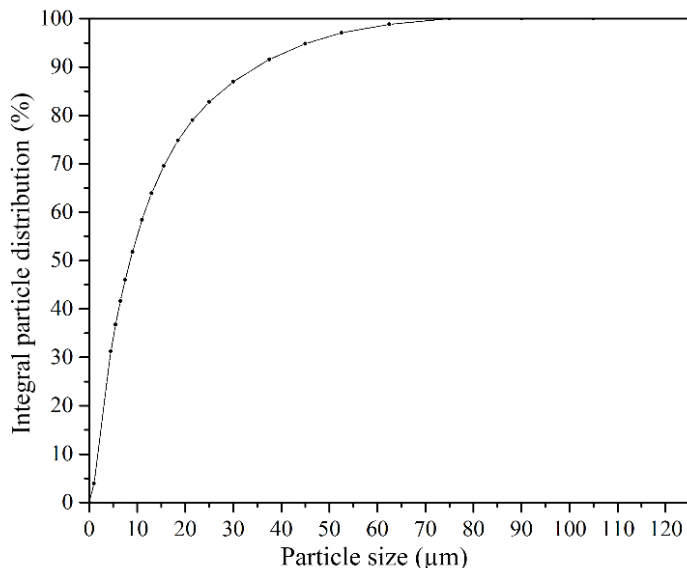


Figure 2 – Integral particle distribution

speed was maintained at 800 rpm. A weighed amount of chalcopyrite ( $m=20$  g), the required amount of iron (III) sulfate and copper sulphate, providing the specified value,  $600\text{ cm}^3$  of a solution with the required concentration of sulfuric acid, were loaded into the beaker. After loading the sample and the sulfuric acid solution, the autoclave was sealed, turned on the stirring, and the solution was heated to the required temperature ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Upon reaching the set temperature, oxygen was supplied, and the beginning of the experiment was recorded. At the end of the experiment, the resulting pulp was separated by filtration on a Buchner funnel, washed with distilled water. The cake was dried at a temperature of  $80\text{ }^\circ\text{C}$  to constant weight and weighed. Samples for analyzes for Cu,  $\text{Fe}^{2+}$ , Fe, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were formed from the products.

The results of the experiments were processed using Statgraphics, Microsoft Word, Microsoft Excel software products.

Based on the results of the experiments, Pareto diagrams and three-dimensional graphs of the extraction dependence of copper and iron were constructed.

Pareto charts for the recovery of copper and iron are shown in Figure 3.

It was found that the most noticeable influence on the extraction of copper into the solution is the duration of the experiment and the partial pressure of oxygen (Figure 4).

The maximum extraction of copper was 49,5 % at an oxygen pressure of 0,75 MPa,  $12\text{ g/dm}^3$  of the initial concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{ g/dm}^3$  of Cu (II) in solution,  $10\text{ g/dm}^3$  of Fe (III) and the duration of the experiment 60 minutes. It was found that the initial content of copper

(II), iron (III) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do not have a significant effect on the extraction of copper into the solution, however, under certain conditions, the introduction of ions increases the amount of copper extracted into the solution by 5 %.

The optimal parameters for the maximum extraction of copper during the dissolution of chalcopyrite were revealed: partial pressure of oxygen 0,9 MPa, initial concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $10\text{ g/dm}^3$ , copper (II) -  $3,5\text{ g/dm}^3$ , iron (III) -  $10\text{ g/dm}^3$ ; duration of the experiment 75 min.

For iron recovery, all selected parameters have a positive effect, although the initial concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was found to be the most important factor (Figure 5). This may be due to a decrease in the formation of a film of iron hydroxides, a product of the chalcopyrite oxidation reaction.

The maximum extraction of iron into a solution of 70 % is achieved at 0,75 MPa of oxygen, the concentration of sulfuric acid is  $50\text{ g/dm}^3$ , Cu (II) in solution is  $3\text{ g/dm}^3$ , Fe (III) is  $10\text{ g/dm}^3$ , and the duration is 240 minutes.

## Conclusions

A study was made of the dissolution of chalcopyrite at a low temperature ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) with the addition of copper (II) and iron (III) ions. The maximum extraction of iron into a solution of 70 % is achieved at 0,75 MPa of oxygen, the concentration of sulfuric acid is  $50\text{ g/dm}^3$ , Cu (II) in solution is  $3\text{ g/dm}^3$ , Fe (III) is  $10\text{ g/dm}^3$ , and the duration is 240 minutes. maximum extraction of copper during dissolution of chalcopyrite: partial pressure of oxygen 0.9 MPa, initial concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $10\text{ g/dm}^3$ , copper (II) -

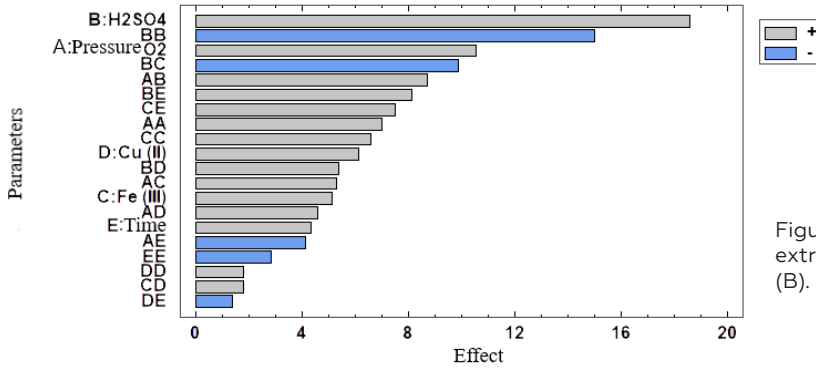
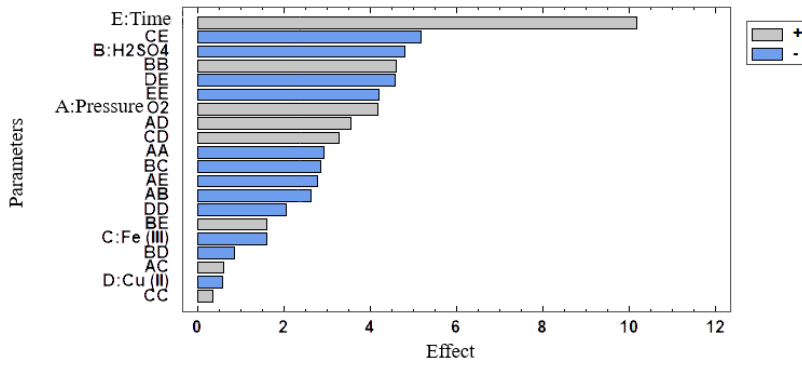


Figure 3 - Pareto diagrams for the extraction of copper (A) and iron (B).

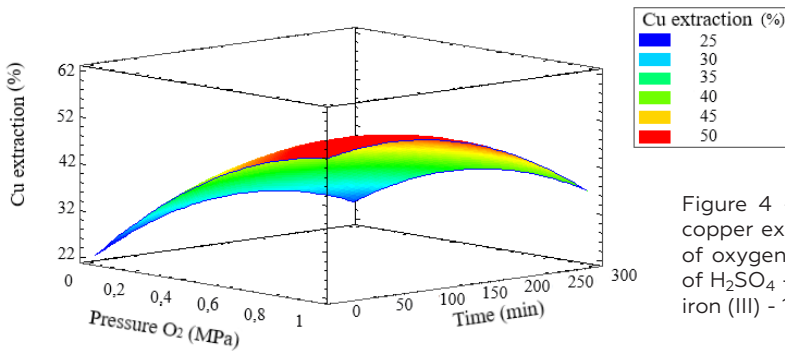


Figure 4 - Graph of the dependence of copper extraction on the partial pressure of oxygen and time (initial concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 10 g/dm<sup>3</sup>, copper (II) - 3 g/dm<sup>3</sup>, iron (III) - 10 g/dm<sup>3</sup>)

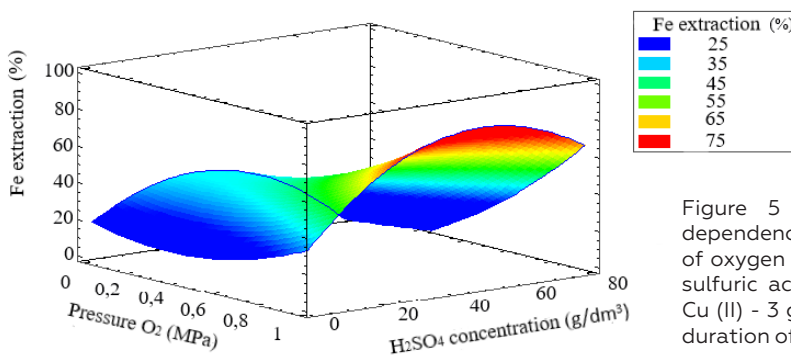


Figure 5 - Graph of the extraction dependence of iron on the partial pressure of oxygen and the initial concentration of sulfuric acid (the initial concentration of Cu (II) - 3 g / dm<sup>3</sup>, Fe (III) - 10 g / dm<sup>3</sup>, the duration of the experiment is 150 minutes).

3,5 g/dm<sup>3</sup>, iron (III) - 10 g/dm<sup>3</sup>; duration of the experiment 75 min. For the extraction of copper, the main factors were the partial pressure of oxygen and the duration of the experiment, for iron - the initial concentration of sulfuric acid. To increase the degree of decomposition of chalcopyrite in order to maximize the extraction of copper into the solution, elevated temperatures, oxygen pressure > 1 MPa, and a long duration of the experiment are required.

The study was financially supported by the Russian Science Foundation project No. 22-79-10290. The study of the compositions of the starting material was carried out within the framework of the State Assignment of the Russian Federation under Grant No. 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

### Literature

- 1 Warren I.H. // Austral. J. Appl. Sci 1958. V.9, № 1. P. 36-51.
- 2 Доброхотов Г.Н., Майорова Е.В. // ЖПХ. 1962. Т.35, №8. С. 1702-1709.
- 3 Oprea F., Taloi D. // Metallurgia. 1971. Vol 23, №1. P. 33-35
- 4 Majima H., Peters E. // Trans. Met. Soc. AIME. 1966 Vol. 236, № 10. P. 1403-1413.
- 5 Vizsolyi A., Veltman H., Warren J.h., Mackiv V.N. // J. Metals. 1967. Vol. 19, №11. P. 52-59.
- 6 Hackl R.P. [et all]// Hydrometallurgy. – 1995. – V.39. – P. 25–48.

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Cu (II) И Fe (III)

Третьяк М.А.<sup>1</sup>, Каримов К.А.<sup>1</sup>, Солиев М.А.<sup>1</sup>, Крицкий А.В.<sup>1</sup>, Рогожников Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Данная работа представляет результаты исследований по низкотемпературному автоклавному окислительному выщелачиванию сульфидного минерала – халькопирита. Изучены закономерности растворения халькопирита с добавлением в систему ионов Cu (II) и Fe(III). Определены параметры, обеспечивающие максимальное извлечение меди и железа при заданных условиях.

**Ключевые слова:** халькопирит, автоклавное выщелачивание, медь, железо, серная кислота, кислород.

Халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) является наиболее распространенным сульфидом медных месторождений по всему миру. Исследования по гидрометаллургической обработке сырья, содержащего  $\text{CuFeS}_2$ , проводили с начала XX века. Значительная часть работ посвящена автоклавному растворению халькопирита в кислых средах при разных условиях [1-6], однако результаты аналогичных работ имеют некоторые расхождения.

Цель данной работы – изучение растворения халькопирита в условиях автоклавного окислительного выщелачивания при температуре не более 100 °C в присутствии ионов меди (II) и железа (III).

Химический и минералогический составы, размер частиц исследуемого сырья определяли с применением рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDX-7000, Shimadzu), рентгеновской дифрактометрии (XRD-7000, Shimadzu), лазерной дифракции (Helos/BR, Sympatec). Химический состав сырья представлен в таблице 1. Дифрактограмма представлена на рисунке 1. Диаграмма интегрального распределения частиц представлена на рисунке 2.

Согласно химическому и рентгенофазовому анализам использованный халькопирит имеет высокую чистоту; крупность частиц (100 % < 75 мкм, средний размер 5–30 мкм).

**Таблица 1 – Химический состав пробы исследуемого материала**

Компонент	Cu	Fe	S
%	33,4	32,0	34,6

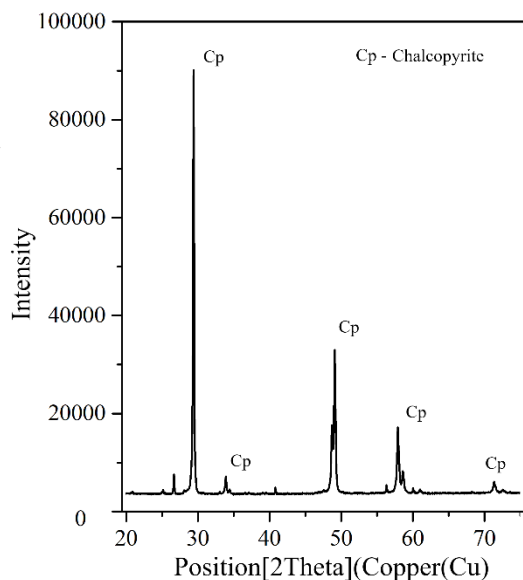


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ сырья

Матрица экспериментов была спланирована и проанализирована с помощью программы Statgraphics.

Исследуемыми параметрами были:

- Парциальное давление кислорода (0,2 – 0,75 Мпа)
- Концентрация серной кислоты (12 – 50 г/дм<sup>3</sup>)
- Концентрация ионов меди (II) (1 – 3 г/дм<sup>3</sup>)
- Концентрация ионов железа (III) (2,5 – 10 г/дм<sup>3</sup>)
- Продолжительность эксперимента (60 – 240 мин)
- Температуру экспериментов поддерживали постоянной (100 °C) для исключения образования серосульфидных гранул

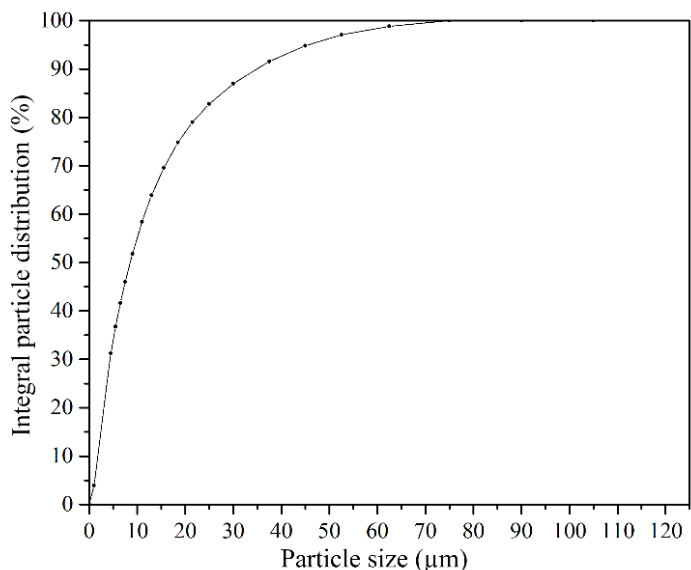


Рисунок 2 - Интегральное распределение частиц

Эксперименты проводили в автоклаве объемом 1 дм<sup>3</sup>. Автоклав оснащен системами электронагрева и регулировки температуры. Скорость вращения мешалки поддерживали 800 об/мин. В стакан загружали навеску халькопирита ( $m=20$  г), необходимое количество сернокислого железа (III) и медного купороса, обеспечивающих заданное значение, 600 см<sup>3</sup> раствора с необходимой концентрацией серной кислоты. После загрузки навески и сернокислого раствора герметизировали автоклав, включали перемешивание, раствор нагревали до требуемой температуры (100 °С). По достижению заданной температуры подавали кислород, фиксировали начало опыта. По истечению эксперимента полученную пульпу отделяли фильтрацией на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой. Кек сушили при температуре 80 °С до постоянной массы, взвешивали на аналитических весах. Из продуктов формировали пробы для анализов на Cu, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sub>общ</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Полученные результаты экспериментов обрабатывали с помощью программных продуктов Statgraphics, MicrosoftWord, MicrosoftExcel.

По результатам проведенных опытов были построены диаграммы Паретто и трехмерные графики зависимости извлечения меди и железа.

Диаграммы Паретто для извлечения меди и железа представлены на рисунке 3.

Было обнаружено, что на извлечение меди в раствор наиболее заметное влияние оказывают продолжительность опыта и парциальное давление кислорода (рисунок 4).

Максимальное извлечение меди составило 49,5 % при давлении кислорода 0,75 МПа, 12 г/дм<sup>3</sup> исходной концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 г/дм<sup>3</sup> Cu (II) в растворе, 10 г/ дм<sup>3</sup> Fe (III) и продолжительности опыта 60 минут. Было обнаружено, что исходное содержание меди (II), железа (III) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не имеют значительного влияния на извлечение меди в раствор, однако, при определенных условиях, введение ионов увеличивает количество извлекаемой меди в раствор на 5 %.

Выявлены оптимальные параметры для максимального извлечения меди при растворении халькопирита: парциальное давление кислорода 0,9 МПа, исходная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> —10 г/дм<sup>3</sup>, меди (II) — 3,5 г/дм<sup>3</sup>, железа (III) — 10 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность опыта 75 мин.

При извлечении железа положительное влияние оказывают все выбранные параметры, хотя наиболее важным фактором оказалась исходная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Рисунок 5). Это, возможно, связано с уменьшением образования пленки гидроксидов железа - продукта реакции окисления халькопирита.

Максимальное извлечение железа в раствор 70 % достигается при 0,75 МПа кислорода, концентрации серной кислоты 50 г/дм<sup>3</sup>, Cu (II) в растворе 3 г/дм<sup>3</sup>, Fe (III) 10 г/дм<sup>3</sup>, продолжительности 240 минут.

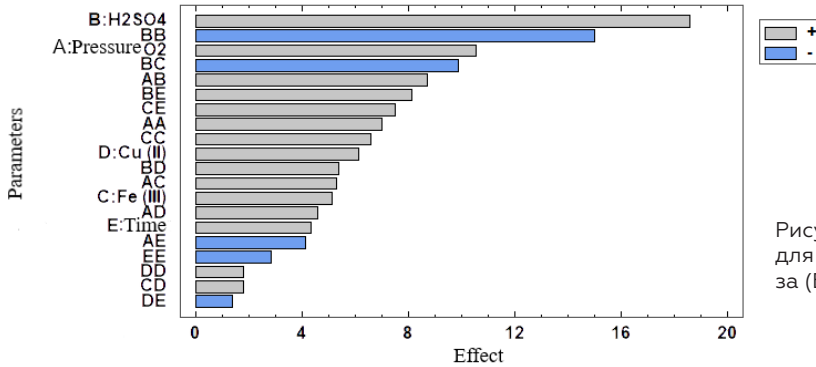
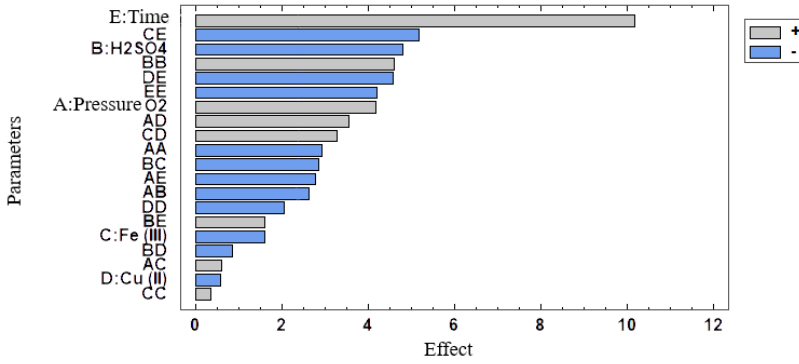


Рисунок 3 – Диаграммы Паретто для извлечения меди (А) и железа (Б).

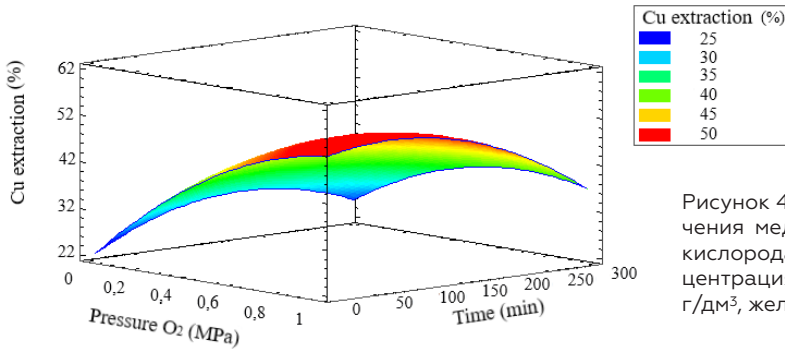


Рисунок 4 – График зависимости извлечения меди от парциального давления кислорода и времени (исходная концентрация  $H_2SO_4$  – 10г/дм<sup>3</sup>, меди (II) – 3 г/дм<sup>3</sup>, железа (III) – 10 г/дм<sup>3</sup>)

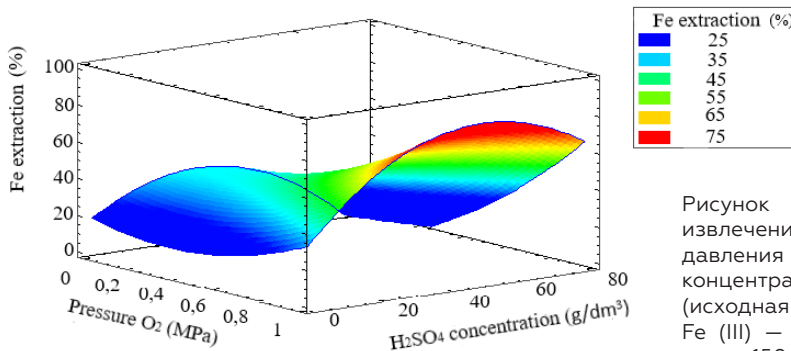


Рисунок 5 – График зависимости извлечения железа от парциального давления кислорода и исходной концентрации серной кислоты (исходная концентрация Cu (II) – 3 г/дм<sup>3</sup>, Fe (III) – 10 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность опыта 150 мин).

## Выводы

Проведено исследование растворения халькопирита при пониженной температуре (100 °С) с добавлением ионов меди (II) и железа (III). Максимальное извлечение железа в раствор 70 % достигается при 0,75 МПа кислорода, концентрации серной кислоты 50 г/дм<sup>3</sup>, Cu (II) в растворе 3 г/дм<sup>3</sup>, Fe (III) 10 г/дм<sup>3</sup>, продолжительности 240 минут. максимального извлечения меди при растворении халькопирита: парциальное давление кислорода 0,9 МПа, исходная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10 г/дм<sup>3</sup>, меди (II) – 3,5 г/дм<sup>3</sup>, железа (III) – 10 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность опыта 75 мин. Для извлечения меди главными факторами стали парциальное давление кислорода и продолжительность опыта, для

железа – исходная концентрация серной кислоты. Для увеличения степени разложения халькопирита с целью максимального извлечения меди в раствор требуются повышенные температуры, давление кислорода > 1 МПа и большая продолжительность эксперимента.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 22-79-10290. Изучение составов исходного материала выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).*

## Литература

- 1 Warren I.H. // Austral. J. Appl. Sci 1958. V.9, № 1. P. 36-51.
- 2 Доброхотов Г.Н., Майорова Е.В. // ЖПХ. 1962. Т.35, №8. С. 1702-1709.
- 3 Oprea F., Taloi D. // Metallurgia. 1971. Vol 23, №1. P. 33-35
- 4 Majima H., Peters E. // Trans. Met. Soc. AIME. 1966 Vol. 236, № 10. P. 1403-1413.
- 5 Vizsolyi A., Veltman H., Warren J.h., Mackiv V.N. // J. Metals. 1967. Vol. 19, №11. P. 52-59.
- 6 Hackl R.P. [et all]// Hydrometallurgy. – 1995. – V.39. – P. 25–48.



# GETTING METALS FROM LEAD-ZINC ORES OF KONI MANSUR DEPOSIT (TAJIKISTAN)

*Gaibullaeva Z.H.<sup>1</sup>, Asrorov B.I.<sup>1</sup>, Bakhridinzoda Sh.B.<sup>1</sup>, Sharifov A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tajik Technical University named after academician M. S. Osimi, Dushanbe city, Tajikistan.

<sup>2</sup>Danghara State University, Danghara, Tajikistan

The Republic of Tajikistan is endowed with rich natural resources. The main challenge lies in its careful use and preservation for future generations. It is important to use progressive, highly effective and low-energy technologies, which are distinguished by ecological purity and complex processing of natural raw materials in order to preserve and strengthen the energy and raw material independence of Tajikistan in the region in order to obtain components of its composition in pure form or in the form of compounds.

Today, there are revealed more than 500 deposits in Tajikistan which are rich in minerals [1]. The important reserves of polymetallic ores are located in the deposits of Koni Mansur, North Zarnisor, Altyntopkan, Paybulok and others. Tajikistan adopted a National Economic Development Strategy in 2018, which noted an increase to 22% of the share of industry in the total volume of gross domestic product (GDP) by 2030. The development of the mining, processing and metallurgical industry is part of the solution of the set challenges.

Our researches are focused on study of ores of Koni Mansur deposit, which is located on the southern slope of Kuramin ridge in Asht district of Sughd region, the Republic of Tajikistan. The area of the deposit is about 4 km<sup>2</sup>. The deposit is located at an altitude of 1550 - 1700 m. The area of the deposit is industrial-agrarian. The Adrasman combine, which specializes in mining and processing ore to produce lead zinc concentrate, operates near it. The capacity of the mine is 1.75 million tons of ore per year [2].

The special feature of the ores of the Koni Mansur deposit is the complexity of the material composition. There are more than 90 minerals diagnosed in the primary ores of the deposit, which include galena, sphalerite, chalcopyrite,

pyrite, tetrahedrite, hematite among ore minerals, and quartz, carbonates, barite and fluorite among vein minerals.

A number of studies [3] on the development of direct selective flotation schemes of Koni Mansur ores with sequential flotation of lead and zinc into concentrate have been previously carried out. The scheme of technological tests included the main and control flotation with the purification of the intermediate product (Fig.1). The most rational way of ore processing of Koni Mansur deposit is the flotation method.

The lead in the primary ores is represented by galena. There are established several generations of this mineral. The galena in the form of grains with size of 5-50 microns is fused with sphalerite, stromerite, pyrite, fluorite, and faint ore in the ores of the Koni Mansur deposit.

The main form of zinc in primary ores is sphalerite. The secondary significance has zinc-containing faint ores.

The results of extraction of the main metals at flotation milling method are presented in tab. 1.

The obtained concentrate had the following chemical composition, %: Pb- 46.56, Fe- 20.55, Zn-4.01, Cu-2.03, S-21.78, Si-3.78, Al-1.29. When using this technology, ore was milled on Cascade type mills and suppressants (sulfuric sodium, zinc sulfate and for some samples - cyanide) were used. The reagent consumption is reflected in tab. 2, and the results in tab. 3.

The composition and properties of galena, sphalerite, as well as pyrite, chalcopyrite, as well as features of each mineral from different associations of minerals of this deposit, its varieties and generation were studied for the rational use of lead-zinc concentrates [4].

The pyrometallurgical method of concentrates processing is carried out at the expense of use of heat from combustion of

**Table 1 - Metal recovery values for flotation milling method of different samples from Koni Mansur deposit ores**

№	Metal	Samples			
		201	202	203	40
1	Lead	92.3	93.9	96.7	92.85
2	Zinc	93.4	83.5	93.1	90.41

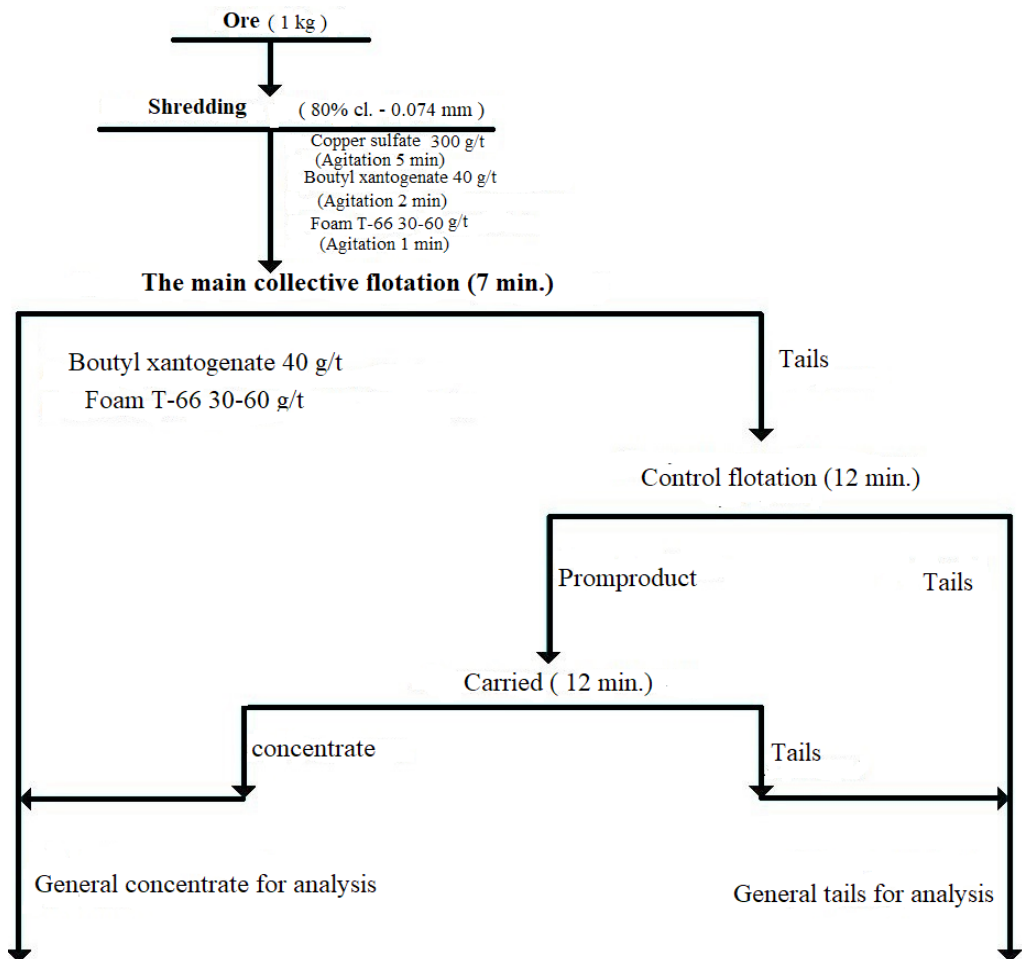


Figure 1. The scheme of direct selective flotation of Koni Mansur deposit ore

coals of Fon Yaghnob deposit (Tajikistan), by using the technology of its complex use of reception of heat and chemical substances of its composition [5]. The oxidizing roasting with subsequent gas reduction obtained by coke gasification with water steam has been studied in the process of testing.

The coal of Fon Yaghnob deposit is preliminary cleaned from components accompanying carbon in the preheating reactor to obtain coke. Then the inner wall of the double reactor body is heated by heat of heated gases of metallurgical production (fig.2).

The received gas from a gas generator with composition  $H_2$ :  $CO=1:1$  and temperature up to  $1050^{\circ}C$  heats up process of oxidation of sulphide minerals and supplying air for oxidation of minerals, then it is used for reduction of lead from lead oxide at temperatures  $350-380^{\circ}C$ . The processing of lead-zinc concentrate by reducing gases is carried out in a waste-free technology; all the accompanying substances in the

form of water vapor and condensate,  $CO_2$  and sulfuric acid are used as a useful product. The method is low-cost and environmentally friendly with no emissions into the environment.

The thermodynamic process is possible by the following chemical reactions in the lead-zinc concentrate (example of galena mineral was considered):

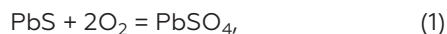


Table 4 shows the calculated Gibbs energy  $\Delta G$  values in kJ/mol and the logarithms of the equilibrium coefficient  $lgKp$  of reactions (1) - (3). They indicate at what temperature each of these reactions predominates.

At temperature of  $400^{\circ}C$  reaction (1) proceeds mainly, but at temperatures above  $800-850^{\circ}C$  at certain concentrations of oxygen, the oxidation of lead can proceed to the formation of  $Pb$  by reaction (3). The studies have shown that the main reactions of

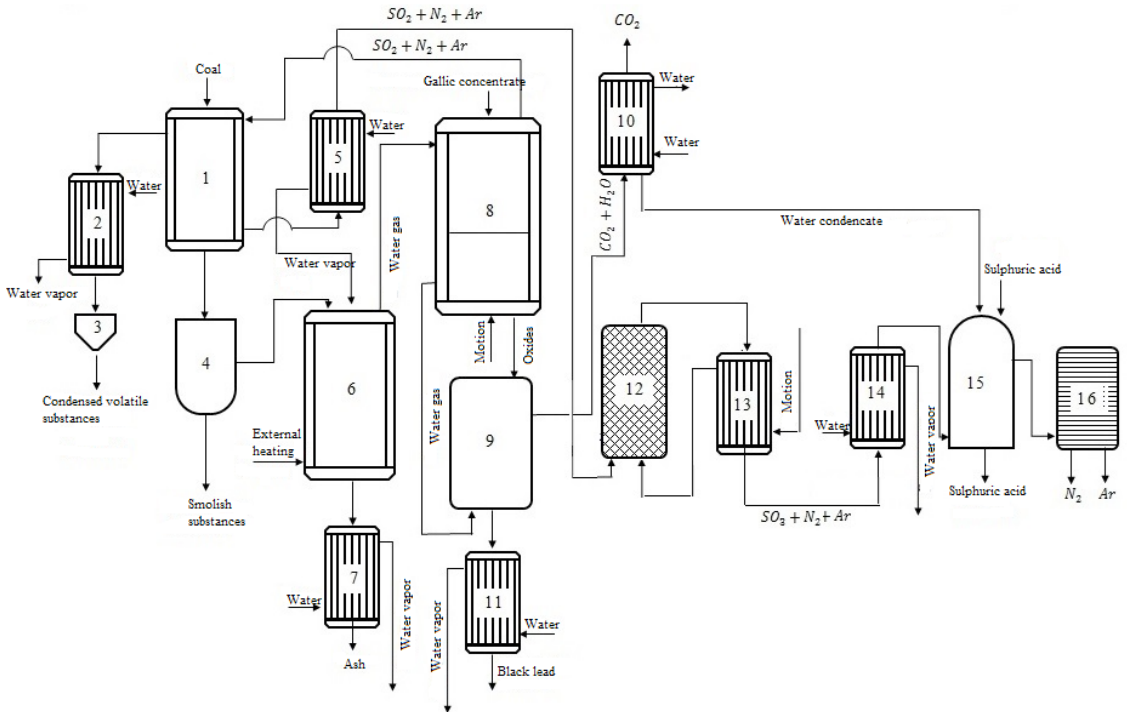


Figure 2. Technological scheme of reduction gas production by coal gasification and pyrometallurgical processing of lead-zinc concentrates of Koni Mansur: 1 - coal pre-heating reactor; 2, 5, 7, 14 - heat-exchangers-coolers; 3 - liquid volatiles collector; 4 - coke and coal tar separator; 6 - gas generator; 8 - pyrometallurgical reactor; 9 - concentrate product reduction reactor; 12 - sulfur dioxide to sulfur dioxide oxidation reactor; 13 - air heater; 15 - sulfuric acid or oleum absorber; 16 - membrane gas separator.

**Table 2 - Reagent consumption (in g/t ore) during flotation of concentrated ore**

Reagent	Flotation		
	Collective	Partly selective	Collective - selective
Lime	100	480	130
Caustic soda	-	80	-
Butyl xanthate	60	150	63
Butyl Aeroftot	-	10	-
T-66	10	70	13
Zinc sulfate	-	760	30
hydrosulphite	-	-	11
Copper sulfate	-	450	18
Sulphurous sodium	-	100	-
Liquid glass	-	650	-
Sodium cyanide	-	10	-
Nigrozone	-	75	-
Activated carbon	-	325	-

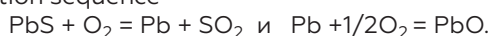
**Table 3 - The results of flotation of beneficiated ore**

Products	Exit, %	Content g/t, %		Extraction, %	
		Lead	Zinc	Lead	Zinc
Concentrate	3.04	16.27	19.6	93.3	90.71
Tails	96.96	0.037	0.063	7.01	9.29
Ore	100	0.53	0.66	100	100

**Table 4 - Thermodynamic indices of reactions (1)-(3)**

Temperature, °C	Reaction					
	PbS + 2O <sub>2</sub> = PbSO <sub>4</sub>		PbS + 3/2O <sub>2</sub> = PbO + SO <sub>2</sub>		PbS + O <sub>2</sub> = Pb + SO <sub>2</sub>	
	- ΔG	lgK <sub>p</sub>	- ΔG	lgK <sub>p</sub>	- ΔG	lgK <sub>p</sub>
400	646,27	209,8	372,02	118,1	201,69	68,43
500	623,67	196,44	354,92	101,37	211,50	60,13
600	597,09	149,6	346,73	86,82	213,70	53,49
700	570,88	125,85	338,55	71,06	215,24	48,35
800	544,35	110,88	330,09	67,37	216,44	44,01
900	517,81	96,49	321,67	59,94	217,64	40,55
1000	496,55	85,26	313,13	53,76	221,54	37,85
1100	472,87	75,08	304,69	48,5	221,44	34,99

interaction of galena with oxygen are (1) and (2). X-ray and thermogravimetric studies of galena oxidation have established the following reaction sequence



### Conclusion

The study of processes of extraction of lead-zinc concentrates from polymetallic ores and its processing with the aim of production of metals of its composition by complex method is the main task of the research. It has been determined that the most rational way of

processing ores of Koni Mansur deposit is the flotation method. A non-waste technology of pyrometallurgical processing of Koni Mansur concentrate by reducing gas from gasification of Fon-Yaghnob coal deposit is offered. It has been determined that it is efficient to initially use the reducing gases for heating the oxidative process of concentrate processing, then for reduction of lead oxide to metal, and the heat of gas flows and products of concentrate oxidation is fully used to meet the needs of the internal stages of the technological process.

### References

- 1 Message of the President of the Republic of Tajikistan Majlisi Oli dated December 26, 2019.
- 2 Ibrohim A., Mamadvafoev M., Janobilov M., Fakhrutdinov R.S. Zarafshan mining region of Tajikistan: geology and mineral resources. -M.: Publishing house "Ore and Metals. 2012.-345c.
- 3 Ore deposits of the USSR. In 3 vols. edited by academician V. I. Smirnov - 2nd ed. revised and supplemented - M.: Nedra, 1978. - 399c.
- 4 Gaibullaeva Z.H. Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polymetallic deposit. J. Hydrometallurgy // Z.H. Gaibullaeva, G.T. Nasimov, F.F. Smirnova /J. Hydrometallurgy.- 2019. - V.183. -P.159-165.
- 5 Gaibullaeva Z.H., Sharifov A, Shodiev G.G., Khamroev F.H. Method of coal gasification for heat and chemical production. Eurasian patent number O37398. 2019.

# ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОНИ МАНСУР (ТАДЖИКИСТАН)

*Гайбуллаева З.Х.<sup>1</sup>, Асроров Б.И.<sup>1</sup>, Бахридинзода Ш.Б.<sup>1</sup>, Шарифов А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Таджикский технический университет имени акад. М.С.Осими, г.Душанбе, Таджикистан

<sup>2</sup>Дангаринский государственный университет, г.Дангара, Таджикистан

Республика Таджикистан богата своими природными ресурсами. Основная задача состоит в бережном его использовании и сохранить для будущих поколений. Для сохранения и укрепления энергетической и сырьевой независимости Таджикистана в регионе необходимо использовать прогрессивные, высокоэффективные и малоэнергоёмкие технологии, отличающиеся экологической чистотой и комплексной переработки природного сырья, для получения компонентов его состава в чистом виде или в виде соединений.

Сегодня в Таджикистане выявлено более 500 месторождений богатых полезными ископаемыми [1]. Крупные запасы полиметаллических руд расположены на месторождениях Кони Мансур, Северный Зарнисор, Алтынтопкан, Пайбулок и др. В 2018 году в Таджикистане принята Стратегии развития национальной экономики, в которой отмечена увеличение до 22% доли промышленности в общем объёме внутреннего валового продукта (ВВП) к 2030 году. Развитие горно-перерабатывающей и металлургической отрасли промышленности является частью решения поставленных задач.

Наши исследования направлены на изучение руд месторождения Кони Мансур, который расположен на южном склоне Кураминского хребта в Аштском районе Согдийской области республики Таджикистан. Площадь месторождения около 4 км<sup>2</sup>. Месторождение находится на высоте 1550 – 1700 м. Район месторождения индустриально – аграрный. Вблизи него действует Адрасманский комбинат, специализируемый на добыче и переработке руды с получением свинцового цинкового концентрата. Производительность рудника составляет 1,75 млн. т руды в год [2].

Характерной особенностью руд месторождения Кони Мансур является сложность

вещественного состава. В первичных рудах месторождения диагностировано более 90 минералов в рудах, среди которых преобладают галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, тетраэдрит, гематит среди рудных минералов, а среди жильных кварц, карбонаты, барит и флюорит.

Ранее были выполнены ряд исследований [3], по разработке схем прямой селективной флотации Кони Мансурских руд с последовательной флотацией свинца и цинка в концентрат. Схема технологических испытаний включала основную и контрольную флотацию с перечисткой промпродукта (рис.1). Наиболее рациональным способом переработки руд месторождения Кони Мансур является флотационный способ.

Свинец в первичных рудах представлен галенитом. Установлено несколько генераций этого минерала. В рудах месторождения Кони Мансур галенит в виде зерен размером 5-50 мкм сростается с сфалеритом, штроймеритом, пиритом, флюоритом, блеклой рудой.

Основной формой нахождения цинка в первичных рудах является сфалерит. Второстепенное значение имеют цинксодержащие блеклые руды.

Результаты извлечения основных металлов при флотационном способе обогащения приведены в табл.1.

Полученный концентрат имел следующий химический состав, %: Pb- 46.56, Fe-20.55, Zn-4.01, Cu-2.03, S-21.78, Si-3.78, Al-1.29. При использовании данной технологии руда измельчалась на мельницах типа Каскад и применены реагенты – подавители (сернистый натрий, цинковый купорос и для некоторых проб - цианид). Расход реагентов показана в табл.2, а результаты в табл. 3.

Для рационального использования свинцово-цинкового концентрата нами

**Таблица 1 - Показатели извлечения металлов при флотационном способе обогащения различных проб из руд месторождения Кони Мансур**

№ п/п	Металл	Пробы			
		201	202	203	40
1	Свинец	92.3	93.9	96.7	92.85
2	Цинк	93.4	83.5	93.1	90.41

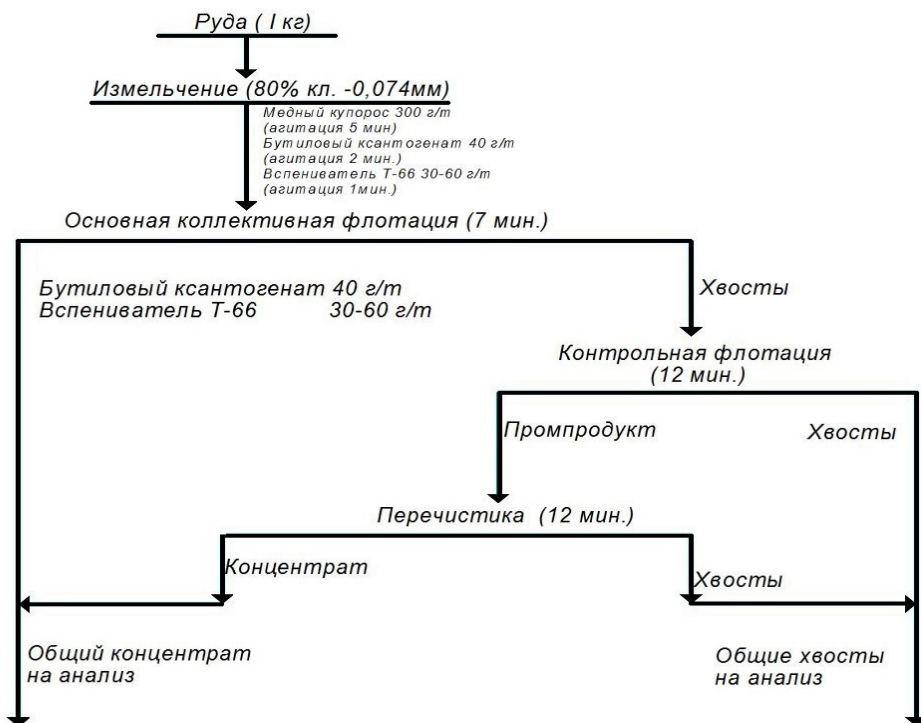


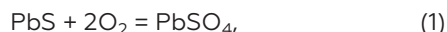
Рисунок 1. Схема прямой селективной флотации руды месторождения Кони Мансур

изучен состав и свойства галенита, сфалерита, а также пирита, халькопирита, а также особенности каждого минерала из различных ассоциаций минералов данного месторождения, его разновидности и генерации [4]. Пирометаллургический способ переработки концентратов осуществлен за счет использования тепла от сжигания углей месторождения Фон Ягноб (Таджикистан), используя технологию комплексного его использования получения тепла и химических веществ его состава [5]. В процессе испытаний изучен окислительный обжиг с последующим восстановлением газа, полученный способом газификации кокса водяным паром.

Для получения кокса уголь месторождения Фон Ягноб предварительно очищается от сопутствующих углероду компонентов в реакторе предварительного нагрева. Затем, обогревается внутренняя стенка двойного корпуса реактора теплом нагретых газов металлургического производства (рис.2). Полученный газ от газогенератора составом  $H_2$ :  $CO=1:1$  и температурой до  $1050^{\circ}C$  нагревает процесс окисления сульфидных минералов и подающего для окисления минералов воздух, затем используется для восстановления свинца из оксида свинца при температурах  $350-380^{\circ}C$ . Переработка свинцово-цинкового концентрата восстановительными

газами осуществляется по безотходной технологии, все попутно образующиеся вещества в виде водяного пара и конденсата,  $CO_2$  и серной кислоты используются как полезный продукт. Способ является мало затратным и экологически чистым без выбросов в окружающую среду.

Термодинамический процесс возможен по протеканию следующих химических реакций свинцово цинкового концентрата (рассмотрен на примере минерала галенита):



В таблице 4 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса  $\Delta G$  в кДж/моль и логарифмы коэффициента равновесия  $lgK_p$  реакций (1) - (3). Они указывают на то, что при какой температуре преобладает каждая из этих реакций.

При температуре  $400^{\circ}C$  преимущественно протекает реакция (1), однако при температурах выше  $800-850^{\circ}C$  при определенных концентрациях кислорода окисление свинца может протекать до образования  $Pb$  по реакции (3). Исследования показали, что основными реакциями взаимодействия галенита с кислородом являются (1) и (2). Рентгенографические

**Таблица 2 - Расход реагентов (в г/т руды) при флотации обогащаемой руды**

Реагенты	Флотация		
	Коллективная	Частично селективная	Коллективно-селективная
Известь	100	480	130
Каустическая сода	-	80	-
Бутиловый ксантогенат	60	150	63
Бутиловый аэрофлот	-	10	-
Т-66	10	70	13
Цинковый купорос	-	760	30
гидросульфит	-	-	11
Медный купорос	-	450	18
Сернистый натрий	-	100	
Жидкое стекло	-	650	-
Цианистый натрий	-	10	-
Нигрозин	-	75	-
Активированный уголь	-	325	-

**Таблица 3 - Результаты флотации обогащенной руды**

Продукты	Выход, %	Содержание г/т, %		Извлечение, %	
		Свинца	Цинка	Свинца	Цинка
Концентрат	3.04	16.27	19.6	93.3	90.71
Хвосты	96.96	0.037	0.063	7.01	9.29
Руды	100	0.53	0.66	100	100

**Таблица 4 - Термодинамические показатели реакций (1) - (3)**

Температура, °C	Реакция					
	$PbS + 2O_2 = PbSO_4$		$PbS + 3/2O_2 = PbO + SO_2$		$PbS + O_2 = Pb + SO_2$	
	- ΔG	lgK <sub>p</sub>	- ΔG	lgK <sub>p</sub>	- ΔG	lgK <sub>p</sub>
400	646,27	209,8	372,02	118,1	201,69	68,43
500	623,67	196,44	354,92	101,37	211,50	60,13
600	597,09	149,6	346,73	86,82	213,70	53,49
700	570,88	125,85	338,55	71,06	215,24	48,35
800	544,35	110,88	330,09	67,37	216,44	44,01
900	517,81	96,49	321,67	59,94	217,64	40,55
1000	496,55	85,26	313,13	53,76	221,54	37,85
1100	472,87	75,08	304,69	48,5	221,44	34,99

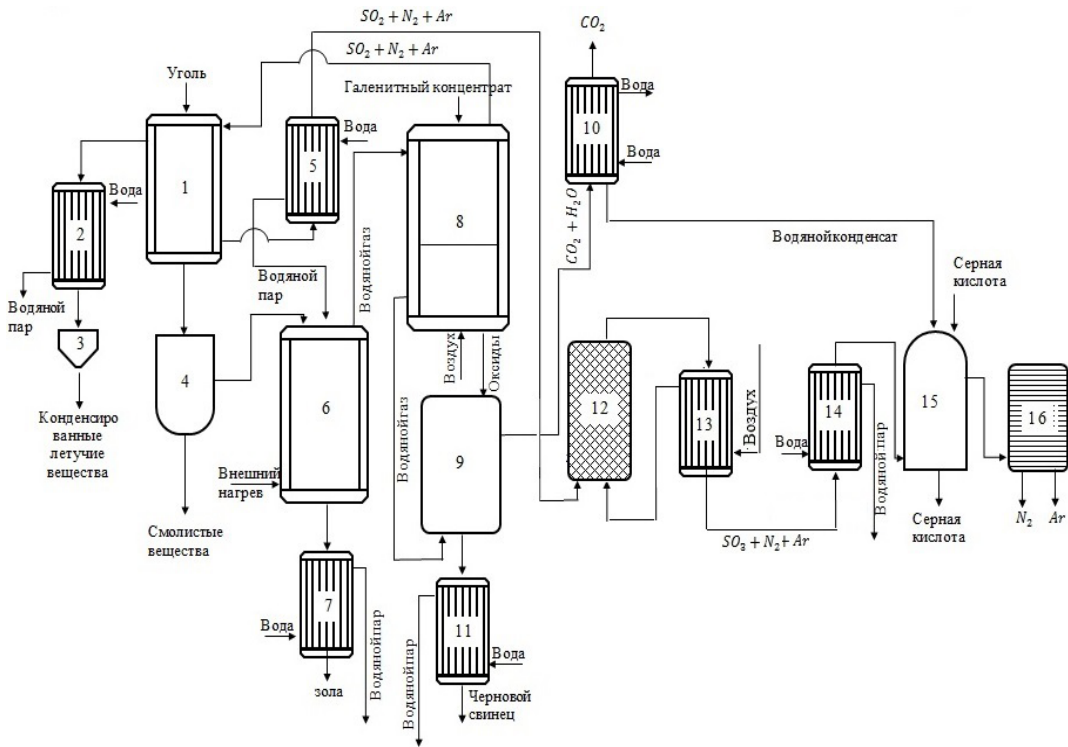
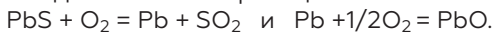


Рисунок 2. Технологическая схема получения восстановительных газов газификацией угля и пирометаллургической переработки свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур: 1 - реактор предварительного нагрева угля; 2, 5, 7, 14 - теплообменники-холодильники; 3 - сборник жидких летучих веществ; 4 -разделитель кокса и смолистых веществ угля; 6 – газогенератор; 8 - пирометаллургический реактор; 9 - восстановительный реактор продуктов переработки концентрата; 12 - реактор окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида; 13 – воздухонагреватель; 15 - абсорбер получения серной кислоты или олеума; 16 - мембранный газовый разделитель.

и термогравиметрические исследования окисления галенита установили следующую последовательность реакции



### Выводы

Изучение процессов получения свинцово-цинковых концентратов из полиметаллических руд и его переработка с целью получения металлов его состава комплексным способом, является основной задачей исследования. Установлено, что наиболее рациональным способом переработки руд месторождения Кони Мансур является флотационный способ.

Предложена безотходная технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что эффективным является первоначальное использование восстановительных газов для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления оксида свинца до металла, причём тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий технологического процесса.

### Список литературы

- 1 Послание Президента Республики Таджикистан Маджлиси Оли от 26 декабря 2019 года.
- 2 Иброхим А., Мамадвафоев М., Джанобилов М., Фахрудинов Р.С. Зарафшанский горнопромышленный регион Таджикистана: геология и минеральные ресурсы. -М.: Изд. дом «Руда и Металлы». 2012. -345 с..
- 3 Рудные месторождения СССР. В 3-х т. Под редакцией акад. В.И.Смирнова – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Недра, 1978. – 399 с.
- 4 Gaibullaeva Z.H. Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polymetallic deposit. J. Hydrometallurgy // Z.H. Gaibullaeva, G.T. Nasimov, F.F. Smirnova /J. Hydrometallurgy. - 2019. - V.183. - P.159-165.
- 5 Гайбуллаева З.Х., Шарифов А, Шодиев Г.Г., Хамроев Ф.Х. Способ газификации угля для производства тепла и химических веществ. Евразийский патент № 037398, 2019.



# DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR AUTOCLAVING OXIDATION OF MOLYBDENUM SULFIDE MATERIALS

*Puchkina V.A.<sup>1</sup>, Markelov A.V.<sup>1</sup>, Pleshkov M.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, г. Санкт-Петербург, Россия

The raw material base of molybdenum is depleted, and industrial consumption of molybdenum is growing. Therefore, ores that are poorer and complex in terms of mineralogical composition are involved in processing. One of such materials is tungsten-molybdenum raw material. At the moment its processing is the most important goal of the molybdenum industry. Goal can be achieved by combining flotation methods and subsequent hydrometallurgical operations for concentrate refining. Molybdenum and tungsten cannot be completely separated in the flotation process due to the similarity of their properties, so solutions are obtained with molybdenum impurities during the processing of tungsten concentrate. As a result of precipitation from these solutions, an intermediate molybdenum trisulfide is obtained. Molybdenum trisulfide get by precipitation of molybdenum from these solutions. In world practice, the autoclave oxidation of molybdenite-based concentrates has been enough studied and has of industrial importance. However, the autoclave oxidation of molybdenum trisulfide has not been studied and requires research.

Specialists of the Nietz Technologies have developed a technology of processing sulfide molybdenum materials based on the autoclave oxidation of these materials and followed by ammonia leaching of molybdenum. The proposed technology can be applied both for the processing of molybdenum concentrates and for the intermediate product of molybdenum trisulfide. With the availability of the two above-mentioned materials at the same time, their joint processing is proposed.

Molybdenum concentrate was investigated in the paper. It is represented by two samples of the following composition: 31-46 % Mo; 22-29 % S; 1,5-4 % C; 2-4 % Si; 0,8-1 % W; 3-4 % Ca; 0,5-1,2 % F; 0,5-1 % Al; 1-2 % Cu. Molybdenum trisulfide with Mo content from 34 to 40 % and S from 39 to 41 % was also studied. The material

was prepared by precipitation from a solution with a concentration of Mo - 20-50 g/l using sodium sulfide and sulfuric acid.

Autoclave oxidation of molybdenum concentrates was carried out to confirm and optimize the process conditions. The best oxidation result is achieved when the concentrate is grinding to 80 % class – 71 microns, duration of the process is 180 minutes, the temperature is 230 °C and the excess oxygen pressure is 1.5 MPa. Total recovery of molybdenum in this case is 96 % at a degree of decomposition of sulfides of 97 %. Experiments on autoclave oxidation of a mixture of molybdenum concentrate and trisulfide were performed in identical parameters. Total recovery of molybdenum was 95-96 % at a degree of decomposition of sulfides - 99,5 %.

The study tested the possibility of autoclave oxidation of molybdenum trisulfide separately from the concentrate. The data obtained showed that the process at the studied parameters is difficult to achieve due to the high reactivity, by the size of the material (99 % less than 45 μm) due to the release of hydrogen sulfide in quantities that make the process unsafe. For the oxidation of trisulfide, it is proposed to dilute it with less reactive materials: molybdenum concentrates or inert materials, for example, to recycle the autoclave residue for oxidation. For this, autoclave oxidation tests of molybdenum trisulfide with molybdenum trioxide (as an inert material) were carried out. With a degree of decomposition of sulfides of about 98.5 %, the total recovery of molybdenum reaches 90 %.

All proposed methods of processing sulfide molybdenum materials are universal and can be used for processing both molybdenum ores and complex tungsten-molybdenum raw materials, which play an important role in the raw material base of the Russian Federation and Kazakhstan.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Пучкина В.А.<sup>1</sup>, Маркелов А.В.<sup>1</sup>, Плешков М.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, г. Санкт-Петербург, Россия

Рост промышленного потребления молибдена при истощении его сырьевой базы приводит к вовлечению в переработку более бедных и сложных по минералогическому составу материалов. Одним из таких материалов является вольфрам-молибденовое сырьё. Его переработка на данный момент является важнейшей задачей молибденовой промышленности, которую возможно решить путем комбинирования флотационных методов и последующих гидрометаллургических операций для рафинирования полученных концентратов. Из-за схожести свойств молибдена и вольфрама полностью в процессе флотации их разделить не представляется возможным, поэтому при рафинировании вольфрамового концентрата получают растворы, имеющие примеси молибдена. В результате осаждения из этих растворов получают полупродукт трисульфид молибдена. В мировой практике автоклавное окисление концентратов на основе молибденита достаточно изучено и имеет промышленное значение. Однако автоклавное окисление трисульфида молибдена не изучено и требует исследований.

Специалистами Nietz Technologies была разработана технология переработки сульфидных молибденовых материалов, основанная на автоклавном окислении этих материалов с последующим аммиачным выщелачиванием молибдена. Предложенная технология может быть применима как для переработки молибденовых концентратов, так и промежуточного продукта трисульфида молибдена. При доступности одновременно двух вышеупомянутых материалов предлагается их совместная переработка.

В работе был исследован молибденовый концентрат, представленный двумя пробами следующего состава: 31-46 % Мо; 22-29 % S; 1,5-4 % С; 2-4 % Si; 0,8-1 % W; 3-4 % Ca; 0,5-1,2 % F; 0,5-1 % Al; 1-2 % Cu. Также исследовался трисульфид молибдена с содержанием Мо от 34 до 40 % и S от 39 до 41 %. Материал получали методом осаждения из раствора с концентрацией Мо 20-50 г/л при помощи сульфида натрия и серной кислоты.

Проведено автоклавное окисление молибденовых концентратов для подтверждения и оптимизации условий проведения процесса. Наилучший результат по окислению достигается при измельчении концентрата до 80 % класса - 71 мкм, продолжительности процесса 180 минут, температуре 230 °С и избыточном давлении кислорода 1,5 МПа. Сквозное извлечение молибдена в этом случае составляет 96 % при степени разложения сульфидов 97 %. В идентичных параметрах были выполнены опыты по автоклавному окислению смеси концентрата и трисульфида молибдена. Сквозное извлечение молибдена составило 95-96 % при степени разложения сульфидов 99,5 %.

В ходе исследования была протестирована возможность автоклавного окисления трисульфида молибдена отдельно от концентрата. Полученные данные показали, что проведение процесса при исследуемых параметрах труднодостижимо по причине высокой реакционной способности, вызванной крупностью материала (99 % менее 45 мкм), и выделения сероводорода в количествах, делающих процесс небезопасным. Для окисления трисульфида предлагается разбавлять его менее реакционными материалами: молибденовыми концентратами или инертными материалами, например, осуществлять рецикл автоклавного остатка на окисление. Для этого были проведены тесты по автоклавному окислению трисульфида молибдена с трехокисью молибдена (выступающей в качестве инертного материала). При степени разложения сульфидов порядка 98,5 % извлечение молибдена достигает 90 %.

Все предложенные способы переработки сульфидных молибденовых материалов являются универсальными и могут применяться для переработки как собственно молибденовых руд, так и сложного вольфрам-молибденового сырья, которое играет важную роль в сырьевой базе РФ и Казахстана.

# MECHANOCHEMICAL COMPOSITES OF IRON ALUMINIDES WITH $\alpha$ -ALUMINUM OXIDE

*Grigorieva T.F.<sup>1</sup>, Udalova T.A.<sup>1,2</sup>, Kiseleva T.Yu.<sup>3</sup>, Vosmerikov S.V.<sup>1</sup>,  
Devyatkina E.T.<sup>1</sup>, Lyakhov N.Z.<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution of Science "Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Novosibirsk State Technical University", Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Lomonosov Moscow State University M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Novosibirsk National Research State University", Novosibirsk, Russia

Iron aluminides are promising heat-resistant materials, which are of interest as structural materials due to their high specific strength. Among modern heat-resistant steels and alloys, materials that form a continuous protective oxide film based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  during oxidation on their surface occupy their worthy niche. The first attempts to use Al and Fe alloys were made by Max Faraday in 1820. For heat-resistant materials, iron monoaluminide  $\text{FeAl}$  is of particular interest. However, its strength decreases at  $T > 600^\circ\text{C}$  while maintaining high corrosion resistance. The cohesive strength of composites based on iron monoaluminide is limited by the low wettability of most strengthening phases. The solution to this problem becomes possible in the process of mechanochemical synthesis of iron aluminide  $\text{FeAl}$  in a highly exothermic reaction of the reduction of iron oxide (III) with aluminum, because at the same time, a stable ceramic phase of aluminum oxide  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  is formed, evenly distributed in the synthesis products. When using ceramic particles, for example,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , the resistance of materials to high-temperature creep increases. The long-term strength of dispersion-strengthened aluminum alloys allows them to be used at elevated temperatures. An increase in the content of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  reduces the relative elongation, increases the ultimate tensile strength and heat resistance associated with the retarding effect of dispersed particles on the recrystallization process. The growth in the use of aluminum alloys in power engineering, transport, construction and other branches of technology necessitates the development of new highly efficient technologies that increase the strength, thermal stability, reliability and durability of these materials. Technologies for the production of composite materials

and coatings based on  $\text{FeAl}$  alloys, such as hot isostatic pressing and vacuum sintering, arc and plasma spraying, self-propagating high-temperature synthesis, etc., are complex and, as a rule, multi-stage. Mechanochemical synthesis is a modern method for obtaining a wide range of highly dispersed powders of various compounds; it favorably differs in short times of chemical interactions while eliminating a number of environmental problems, such as, for example, reducing the consumption of water resources. It is expedient to study the influence of the conditions of mechanochemical synthesis of composite materials based on iron monoaluminide with a ceramic phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  uniformly distributed in the synthesis products. The enthalpies of formation of intermetallic compounds (IMCs) are low [1], and numerous IMCs have been mechanochemically synthesized [2]. Schafer and McCormick [3] carried out studies of the mechanochemical reduction of metal oxides with more active metals. During mechanical activation (MA) of a stoichiometric mixture of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with aluminum, redox reaction proceeds in the mode of self-propagating high-temperature synthesis [4], the reaction products contain spherical particles  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which apparently indicates that the temperature is at least some parts of the drum was above the melting point of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2325 K). Previous studies [4, 5] on the mechanochemical reduction of iron oxides with aluminum showed that, with the formation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a significant amount of  $\text{FeAl}_2\text{O}$  spinel is formed, the thermal stability of which is significantly lower than that of aluminum oxide. Purpose of the work: to study the possibility of reducing the content of spinel ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) in the products of mechanochemical reduction of iron oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with aluminum during the formation of iron monoaluminide  $\text{FeAl}$  as the main phase. High-energy systems

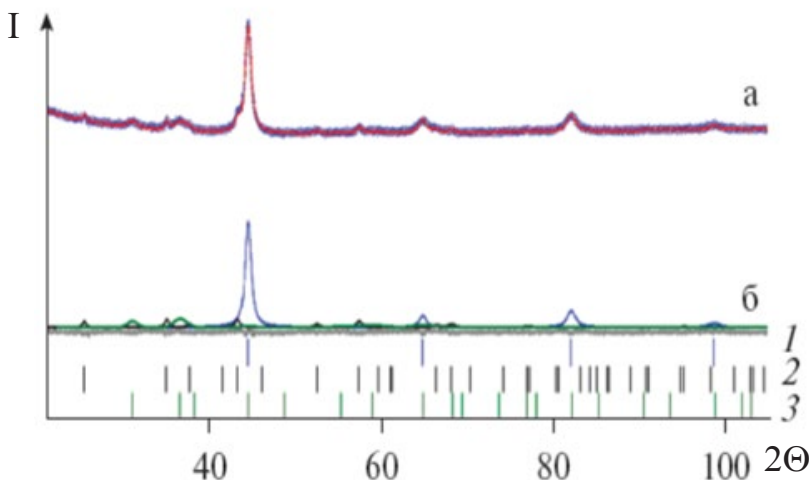
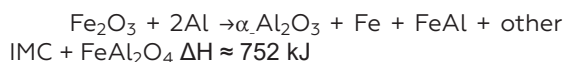


Figure 1. Diffractograms of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  mixture after MA for 120 s: a – experiment, b – decomposition into components by the Rietveld method. 1 –  $\alpha\text{-Fe}$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$

are promising for mechanochemical synthesis. The greatest thermal effect is observed for redox reaction:



The reaction products contain both FeAl (iron monoaluminide) and  $\alpha$ -alumina. The mechanochemical interaction of components in a stoichiometric  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  mixture, and in mixtures with a twofold ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ ) and a threefold ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ ) excess of the aluminum content, was carried out in a high-energy AGO-2 planetary ball mill with water cooling. The volume of the drum is  $250 \text{ cm}^3$ , the diameter of the balls is 5 mm, the loading of the balls is 200 g, the weight of the activated mixture is 10 g, the rotation speed of the drums around a common axis is  $\sim 1000 \text{ rpm}$ . IR spectroscopic studies were carried out on a Tensor-27 IR spectrometer in the range of  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ , Mössbauer spectra – on a MS1101Em laboratory spectrometer using a  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  radioactive source, X-ray diffraction studies – on a D8 Advance diffractometer, Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$  radiation). The phase composition and crystal structure of the samples were determined using the DIFFRACplus: EVA software package and the (ICDD) PDF4 database. The quantitative content of the phases was determined by the Rietveld method using the DIFFRACplus: TOPAS software package. X-ray diffraction analysis of the products of MA of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  mixture (Fig. 1) showed that the MA of a mixture of stoichiometric composition for 120 s leads to the reduction of iron oxide (III) with aluminum and the formation of about 21 wt. % in the reaction products spinel  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

Phase analysis of the MA products of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  mixtures, carried out by Mössbauer spectroscopy, showed that after 40 s of MA, re-

duced iron ( $\alpha\text{-Fe}$ ) and a small residue of the initial iron oxide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) are recorded in the spectra. A subspectrum appears with the parameters of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , doublet subspectra from a small amount of intermetallic compounds of the Fe–Al system ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ) and a subspectrum of iron–aluminum spinel, hercynite  $\text{Fe}_x\text{Al}_2 - x\text{O}_4$  [6] (in an amount comparable to free  $\alpha\text{-Fe}$ ). An increase in the MA time

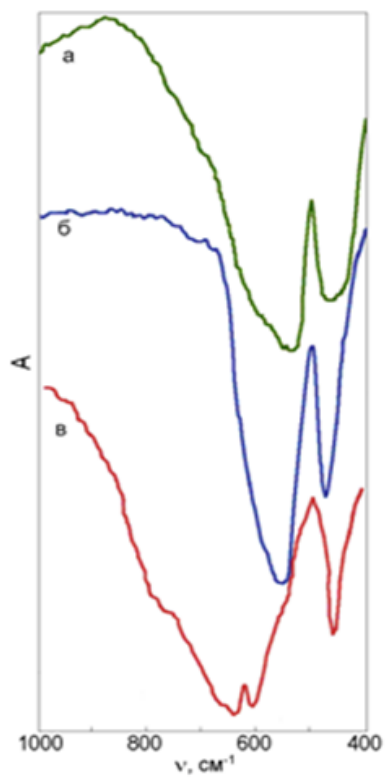


Рис. 2. ИК-спектры смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  исходный (а) и после МА в течение 30с (б) и 60с (в)

**Table 1. Results of phase analysis by Mössbauer spectroscopy of MA products of  $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{Al}$  mixtures. ( $H_{\text{eff}}$  is the effective magnetic field at the  $^{57}\text{Fe}$  nucleus,  $\delta$  is the isomer shift, QS is the quadrupole splitting,  $\Gamma$  is the experimental line width, S is the subspectrum area).**

Sample	MA time, s	$H_{\text{eff}}$ / ( $\pm 2$ )kE	$\delta$ , ( $\pm 0.02$ ) mm/s	QS, ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$\Gamma$ , ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$S$ , ( $\pm 1$ )%	Phase compound
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$	40	512	0.36	-0.18	0.32	5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		494	0.33	0.62	0.32	3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		460	0.64	0.01	0.32	4	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		330	-0.05	0.01	0.27	37	$\alpha\text{-Fe}$
			0.85	1.79	0.77	45	$\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$
		0.16	0.96	0.45	4	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
		0.23		0.48	2	FeAl	
	120	325	-0.08	0.01	0.28	65	$\alpha\text{-Fe(Al)}$
			0.87	1.78	0.77	29	$\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$
			0.25	0.45	0.35	4	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
		0.20		0.40	2	FeAl	
$\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$	40	512	0.36	-0.2	0.27	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		490	0.25	-0.35	0.27	3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		460	0.46	0.02	0.29	3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		329	0.0	-0.01	0.27	14	$\alpha\text{-Fe}$
			0.16	0.41	0.30	19	$\text{FeAl}_2$
		0.27	0.44	0.29	4	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	
		0.20		0.36	53	FeAl	
	120	325	0.03	0.01	0.42	8	$\alpha\text{-Fe(Al)}$
			0.15	0.40	0.30	19	$\text{FeAl}_2$
			0.24	0.49	0.27	4	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
		0.18		0.39	62	FeAl	
$\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{Al}$	40	512	0.29	-0.18	0.30	72	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		490	0.28	-0.26	0.77	8	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		460	0.46	0.00	0.75	11	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
			0.19	0.47	0.50	2	$\text{FeAl}_2$
			0.15	0.41	0.40	2	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
		0.23		0.50	5	FeAl	
	120	515	0.24	-0.02	0.45	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
			0.18	0.43	0.36	41	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
		0.23	0.44	0.38	55	$\text{FeAl}_2$	

to 120 s leads to almost complete consumption of the initial iron oxide with the formation of a phase of a solid solution of aluminum in iron  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  and a slight decrease in the content of spinel (table 1). According to Mössbauer spectroscopy data, with an increase in the aluminum content in the initial mixture by a factor of two ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$ ), almost all  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is consumed in 40 s MA (Table 1).

Most of the reduced iron interacts with excess aluminum to form the main intermetallic phase FeAl and small amounts of  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  and  $\text{FeAl}_2$ . Part of  $\alpha\text{-Fe}$  remains as a free metal. An increase in the MA time to 120s leads to the accumulation of the FeAl phase and the appearance, in addition to  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  and  $\text{FeAl}_2$ , of a phase of a solid solution of aluminum in iron  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ . With an excess of aluminum in the initial mix-

ture by three times ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ ), the rate of mechanochemical reduction noticeably decreases. According to Mössbauer spectroscopy data (Table 1), during MA for 40 s, less than 30% of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is consumed for reduction,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and small amounts of intermetallic compounds  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ , and  $\text{FeAl}$  appear. After MA for 120 s, the product is a mixture of  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  and  $\text{FeAl}_2$  intermetallides and an insignificant amount of  $\alpha$ -iron oxide. An IR spectroscopic study of the products of mechanochemical synthesis (Fig. 2, a, b, c) showed that after 30 s MA of the reaction mixture of stoichiometric composition in the high-frequency region of stretching vibrations ( $\nu$ ) of the Fe–O bond. A band shift from 525 to 555  $\text{cm}^{-1}$  is observed, which is associated with changes in the structure of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . An increase in the MA time to 60 s leads to the appearance in the spectrum of clear intense bands characteristic of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , with two maxima at 640 and 610  $\text{cm}^{-1}$   $\delta[\text{AlO}_6]$  [7]. A further increase in the MA time does not change the IR spectrum of the product. According to IR spectroscopy data, the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase is formed only after 60 s of MA.

## Conclusions

Using X-ray diffraction analysis, Mössbauer and IR spectroscopy, it has been shown that the mechanochemical reduction of iron oxide carried out under conditions of a twofold excess of aluminum ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ ) makes it possible to obtain composites with the formation of iron monoaluminide ( $\text{FeAl}$ ) as the main phase, strengthened by  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles. In this case, it is possible to avoid the formation of an undesirable intermediate phase, the aluminum spinel  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

## Bibliography

- 1 Miedema AR, de Chatel PF, de Boer FR. Cohesion in alloys – fundamental, of a semi-empirical model // *Physica B*. 1980. V. 100. P. 1-28.
- 2 Grigoryeva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds // *Usp. chemistry*. 2001. V. 70. No. 1. S. 52-71.
- 3 Schaffer G.B., McCormic P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // *Scripta Met.* 1989. V.23. № 6. P. 835-838.
- 4 Takacs L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying // *Mater. Lett.* 1992. V. 13. P. 119-124.
- 5 Concas G., Corrias A., Manca E., Morongiu G., Paschina G., Spano G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling // *Z. Naturforsch., A*. 1998. V. 53. № 5. P.239-244.
- 6 Andreozzi G.B., Baldi G., Berardini G.P., Di Benedetto F., Romanelli M. 57Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment // *J. of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24. № 5. P. 821-824.
- 7 Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra // *Spectrochimica Acta, Part A*. 1967. V. 23. № 7. P. 2127-2143.

# МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА С $\alpha$ -ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

*Удалова Т.А.<sup>1,2</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Киселева Т.Ю.<sup>3</sup>, Восмеригов С.В.<sup>1</sup>,  
Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук», г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия

Алюминиды железа являются перспективными жаростойкими материалами, которые представляют интерес как конструкционные материалы в связи с их высокой удельной прочностью. Среди современных жаропрочных сталей и сплавов достойную нишу занимают материалы, образующие при окислении на своей поверхности сплошную защитную оксидную пленку на основе  $Al_2O_3$ . Первые попытки использования сплавов Al и Fe были предприняты Максом Фарадеем в 1820 г. Из жаропрочных материалов особый интерес представляет моноалюминид железа  $FeAl$ . Однако его прочность снижается при  $T$  более  $600^\circ C$  при сохранении высокой коррозионной стойкости. Когезионная прочность композитов на основе моноалюминида железа ограничена низкой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз. Решение этой проблемы становится возможным в процессе механохимического синтеза алюминида железа  $FeAl$  в высокоэнтальпийной реакции восстановления оксида железа (III) алюминием, так как при этом образуется стабильная керамическая фаза оксида алюминия  $\alpha-Al_2O_3$ , образуется, равномерно распределяясь в продуктах синтеза. При использовании керамических частиц, например  $\alpha-Al_2O_3$ , повышается сопротивление материалов высокотемпературной ползучести. Длительная прочность дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов позволяет использовать их при повышенных температурах. Увеличение содержания  $\alpha-Al_2O_3$  снижает относительное удлинение, увеличивает предел прочности при растяжении и жаростойкость, связанные с тормозящим действием дисперсных частиц на процесс рекристаллизации. Рост применения алюминиевых сплавов в энергетике, на транспорте, в строительстве и других от-

раслях техники требует разработки новых высокоэффективных технологий, повышающих прочность, термостойкость, надежность и долговечность этих материалов. Технологии получения композиционных материалов и покрытий на основе сплавов  $Fe-Al$ , такие как горячее изостатическое прессование и вакуумное спекание, дуговое и плазменное напыление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и др., сложны и, как правило, многокомпонентны. Механохимический синтез – современный метод получения широкой номенклатуры высокодисперсных порошков различных соединений; он выгодно отличается короткими временами химических взаимодействий при устранении ряда экологических проблем, таких как, например, снижение расхода водных ресурсов. Целесообразно изучить влияние условий механохимического синтеза композиционных материалов на основе моноалюминида железа с керамической фазой  $\alpha-Al_2O_3$ , равномерно распределенной в продуктах синтеза. Энтальпии образования интерметаллических соединений (ИМС) малы [1], и многие ИМС синтезированы механохимическим путем [2]. Schafer и McCormick [3] провели исследования механохимического восстановления оксидов металлов более активными металлами. При механоактивации (МА) стехиометрической смеси  $Fe_3O_4$  с алюминием окислительно-восстановительная реакция протекает в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4], продукты реакции содержат сферические частицы  $\alpha-Al_2O_3$ , что, по-видимому, свидетельствует о том, что температура по крайней мере некоторые части барабана были выше температуры плавления  $Al_2O_3$  ( $2325 K$ ). Предыдущие исследования [4, 5] по механохимическому

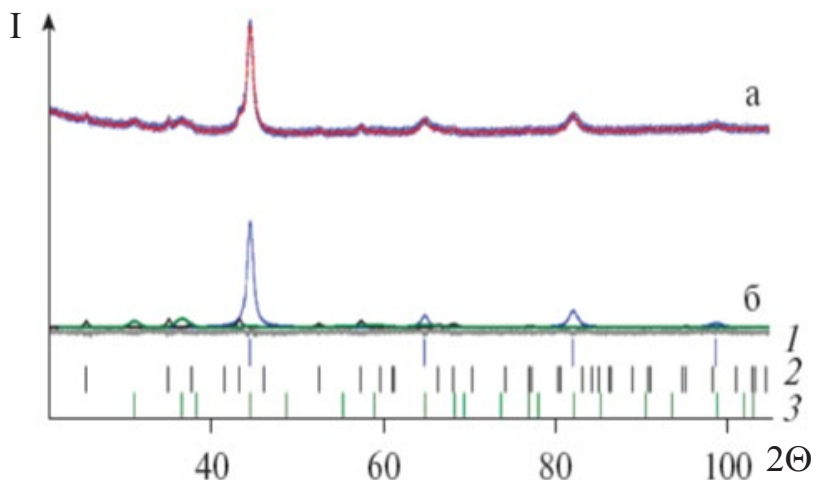
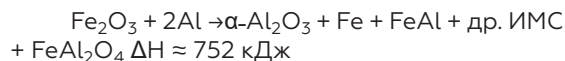


Рисунок 1. Дифрактограммы смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  после МА в течение 120с:  
 а – эксперимент,  
 б – разложение на компоненты по методу Ритвельда.  
 1 –  $\alpha\text{-Fe}$ ,  
 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 3 –  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$

восстановлению оксидов железа алюминием показали, что при образовании  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется значительное количество шпинели  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , термостойкость которой значительно ниже, чем у оксида алюминия. Цель работы: изучить возможность снижения содержания шпинели ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) в продуктах механохимического восстановления оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алюминием при образовании моноалюминидов железа  $\text{FeAl}$  в качестве основной фазы. Высокоэнергетические системы перспективны для механохимического синтеза. Наибольший тепловой эффект наблюдается для окислительно-восстановительной реакции:



Продукты реакции содержат как  $\text{FeAl}$  (моноалюминид железа), так и  $\alpha$ -оксид алюминия. Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ , а также в смесях с двукратным ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ ) и трехкратным ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ ) избытком содержания алюминия проводили на высокоэнергетической планетарной установке АГО-2. шаровая мельница с водяным охлаждением. Объем барабана  $250\text{см}^3$ , диаметр шаров 5мм, загрузка шаров 200г, масса активируемой смеси 10г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси  $\sim 1000$  об/мин. ИК-спектроскопические исследования выполнены на ИК-спектрометре «Тензор-27» в диапазоне  $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$ , мессбауэровские спектры – на лабораторном спектрометре МС1101Эм с радиоактивным источником  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , рентгеноструктурные исследования – на приборе D8 Дифрактометр Advance, Bruker (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов опре-

деляли с помощью пакета программ DIFFRACplus:EVA и базы данных (ICDD) PDF4. Количественное содержание фаз определяли по методу Ритвельда с использованием пакета программ DIFFRACplus: TOPAS. Рентгенофазовый анализ продуктов МА смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  (рис. 1) показал, что МА смеси стехиометрического состава в течение 120с приводит к

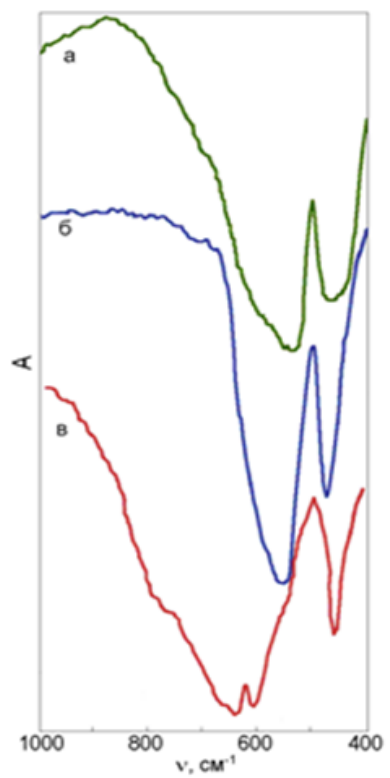


Figure 2. IR spectra of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  mixture, initial (a) and after MA for 30s (b) and 60s (c)



**Таблица 1. Результаты фазового анализа методом мессбауэровской спектроскопии продуктов МА смесей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+4Al и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6Al.**

(H<sub>eff</sub> — эффективное магнитное поле на ядре <sup>57</sup>Fe, δ — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, Γ — экспериментальная ширина линии, S — площадь подспектра).

Образец	Врем МА, с	H <sub>eff</sub> / (±2)kE	δ, (±0.02) mm/s	QS, (±0.02) mm/s	Γ, (±0.02) mm/s	S, (±1)%	Фаза
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2Al	40	512	0.36	-0.18	0.32	5	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		494	0.33	0.62	0.32	3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		460	0.64	0.01	0.32	4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		330	-0.05	0.01	0.27	37	α-Fe
			0.85	1.79	0.77	45	Fe <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub>
			0.16	0.96	0.45	4	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
	120		0.23		0.48	2	FeAl
		325	-0.08	0.01	0.28	65	α-Fe(Al)
			0.87	1.78	0.77	29	Fe <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub>
			0.25	0.45	0.35	4	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
			0.20		0.40	2	FeAl
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4Al	40	512	0.36	-0.2	0.27	4	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		490	0.25	-0.35	0.27	3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		460	0.46	0.02	0.29	3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		329	0.0	-0.01	0.27	14	α-Fe
			0.16	0.41	0.30	19	FeAl <sub>2</sub>
			0.27	0.44	0.29	4	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
	120		0.20		0.36	53	FeAl
		325	0.03	0.01	0.42	8	α-Fe(Al)
			0.15	0.40	0.30	19	FeAl <sub>2</sub>
			0.24	0.49	0.27	4	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
			0.18		0.39	62	FeAl
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6Al	40	512	0.29	-0.18	0.30	72	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		490	0.28	-0.26	0.77	8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		460	0.46	0.00	0.75	11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
			0.19	0.47	0.50	2	FeAl <sub>2</sub>
			0.15	0.41	0.40	2	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
			0.23		0.50	5	FeAl
	120	515	0.24	-0.02	0.45	4	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			0.18	0.43	0.36	41	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
			0.23	0.44	0.38	55	FeAl <sub>2</sub>

восстановлению оксида железа (III) алюминием и образованию около 21 вес. % в продуктах реакции шпинели  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

Фазовый анализ продуктов МА смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ , проведенный методом мессбауэровской спектроскопии, показал, что после 40 с МА фиксируется восстановленное железо ( $\alpha\text{-Fe}$ ) и небольшой остаток исходного оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит). В спектрах появляется подспектр с параметрами магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , дублетные подспектры от небольшого количества интерметаллидов системы  $\text{Fe-Al}$  ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ) и подспектр железоалюминиевой шпинели, герцинита  $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  [6] (в количестве сравнимом со свободным  $\alpha\text{-Fe}$ ). Увеличение времени МА до 120с приводит к практически полному расходованию исходного оксида железа с образованием фазы твердого раствора алюминия в железе  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  и незначительному снижению содержания шпинели (табл. 1). По данным мессбауэровской спектроскопии, при увеличении содержания алюминия в исходной смеси в два раза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$ ) практически весь  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  расходуется за 40с МА (табл. 1).

Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с образованием основной интерметаллической фазы  $\text{FeAl}$  и небольших количеств  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{FeAl}_2$ . Часть  $\alpha\text{-Fe}$  остается в виде свободного металла. Увеличение времени МА до 120с приводит к накоплению фазы  $\text{FeAl}$  и появлению помимо  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{FeAl}_2$  фазы твердого раствора алюминия в железе  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ . При избытке алюминия в исходной смеси в три раза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ ) скорость механохимического восстановления заметно снижается.

По данным мессбауэровской спектроскопии (табл. 1), при МА в течение 40с на восстановление расходуется менее 30%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , появляются  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и небольшие количества интерметаллидов  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}$ . После МА в течение 120с продукт представляет собой смесь интерметаллидов  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{FeAl}_2$  и незначительного количества оксида  $\alpha\text{-железа}$ . ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза (рис. 2, а, б, в) показало, что после 30с МА реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний ( $\nu$ )  $\text{Fe-O}$  связь. Наблюдается сдвиг полосы от 525 до 555  $\text{см}^{-1}$ , что связано с изменением структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Увеличение времени МА до 60с приводит к появлению в спектре четких интенсивных полос, характерных для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с двумя максимумами при 640 и 610  $\text{см}^{-1}$   $\delta[\text{AlO}_6]$  [7]. Дальнейшее увеличение времени МА не изменяет ИК-спектр продукта. По данным ИК-спектроскопии фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется только после 60с МА.

### Выводы

Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии показано, что механохимическое восстановление оксида железа, проводимое в условиях двукратного избытка алюминия ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ ), позволяет получать композиты с образованием моноалюминида железа ( $\text{FeAl}$ ) в качестве основной фазы, усиленной частицами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае удается избежать образования нежелательной промежуточной фазы – алюминиевой шпинели  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

### Список литературы

- 1 Miedema AR, de Chatel PF, de Boer FR. Cohesion in alloys – fundamental, of a semi-empirical model // Physica B. 1980. V. 100. P. 1-28.
- 2 Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Усп. химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 52-71.
- 3 Schaffer G.B., McCormick P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // Scripta Met. 1989. V.23. № 6. P. 835-838.
- 4 Takacs L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying // Mater. Lett. 1992. V. 13. P. 119-124.
- 5 Concas G., Corrias A., Manca E., Morongiu G., Paschina G., Spano G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling // Z. Naturforsch, A. 1998. V. 53. № 5. P.239-244.
- 6 Andreozzi G.B., Baldi G., Berardini G.P., Di Benedetto F., Romanelli M. 57Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment // J. of the European Ceramic Society. 2004. V. 24. № 5. P. 821-824.
- 7 Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra // Spectrochimica Acta, Part A. 1967. V. 23. № 7. P. 2127-2143.

# MECHANICALLY STIMULATED REACTIONS OF THE REDUCTION OF COPPER, TUNGSTEN, MOLYBDENUM, NIOBIUM, AND TANTALUM OXIDES IN THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED METALS

*Udalova T.A.<sup>1,2</sup>, Grigorieva T.F.<sup>1</sup>, Vosmerikov S.V.<sup>1</sup>, Devyatkina E.T.<sup>1</sup>,  
Lyakhov N.Z.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution of Science "Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Novosibirsk State Technical University", Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Novosibirsk National Research State University", Novosibirsk, Russia

From a wide range of methods for the synthesis of finely dispersed powders in obtaining materials with demanded physical and chemical characteristics [1, 2], the mechanochemical method compares favorably with short synthesis times with the simultaneous elimination of a number of environmental problems. Mechanochemically stimulated reduction reactions of metal oxides ( $Me_xO_y$ ), active metals ( $Me_{act}$ ), and proceeding with a large exothermic effect, can be carried out in the process of mechanical activation (MA) alone of solid mixtures of element oxides with active metal. MA of a mixture of initial components leads to an increase in the area of the contact surface, acceleration of mass transfer, and, as a consequence, activation of their mechanochemical interaction with the formation of composites ( $Me/(Me_{akt})_zO_j$ ) - powder mixtures of highly dispersed particles of reduced metals and active metal oxide [3,4]. The choice of systems for the mechanochemical reduction of metal oxides ( $Me_xO_y$ ) by active metals ( $Me_{akt}$ ) should be carried out in such a way that the by-products formed because of interaction are dissolved easily in traditional chemical solvents, and highly dispersed particles, the target product, would be insoluble in them. It is rational to use magnesium as an active metal. In the process of mechanical activation of solid mixtures of metal oxides with Mg, the MgO phase with a melting point of ~3000K is formed. Such a high melting point of magnesium oxide prevents significant sintering of MA products. When interacting with aqueous solutions of HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, magnesium oxide forms well-soluble compounds [5]. The possibility of mechanochemically stimulated reactions of the reduction of metal oxides with magnesium is determined by the high values of the exothermic effects of the redox reactions (Table 1).

In the process of mechanical activation of the mixture of initial solid reagents, mechanical melting of magnesium particles ( $T_{melt} = 923$  K) with cladding of particles of metal oxides is locally possible [4]. Composites of various compositions are formed as products of such mechanochemically stimulated reactions. They mainly include reduced metal (Cu, W, Mo, Nb, Ta) and magnesium oxide, as well as minor residual amounts of metal oxides, intermetallic compounds (CuMg<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Mg, etc.) [6] and magnesium double oxide salts (MgWO<sub>4</sub>, MgMoO<sub>4</sub>, MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, etc.) in the corresponding systems. The purpose of the research: to study the possibility of mechanochemical reduction of metal oxides by magnesium with the formation of Me/MgO composites. Search for conditions for the separation of highly dispersed metals

**Table 1. Values of exothermic effects of redox reactions.**

Reaction	$\Delta_r H^\circ_{298}$ , kJ
$CuO + Mg \rightarrow MgO + Cu$	- 440
$Cu_2O + Mg \rightarrow MgO + 2Cu$	- 430
$WO_3 + 3Mg \rightarrow W + 3MgO$	-962,7
$MgWO_4 + 3Mg \rightarrow W + 4MgO$	- 874.8
$MoO_3 + 3Mg \rightarrow Mo + 3MgO$	-1060,2
$MgMoO_4 + 3Mg \rightarrow Mo + 4MgO$	-1006
$Nb_2O_5 + 5Mg \rightarrow 2Nb + 5MgO$	- 1108,2
$MgNb_2O_6 + 5Mg \rightarrow 2Nb + 6MgO$	- 1089
$Ta_2O_5 + 5Mg \rightarrow 2Ta + 5MgO$	- 960,3
$MgTa_2O_6 + 5Mg \rightarrow 2Ta + 6MgO$	- 960

from them during acid dissolution of magnesium oxide and other by-products of mechanical activation. The following reagents were used in the work: powders of copper (I) and (II) oxides (GOST 16539-79);  $\text{WO}_3$  powder (GOST 14339.5-91);  $\text{MoO}_3$  powder (TU 48-19-549-94);  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  powder (TU 6-09-4047-86);  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  powder (TU 48-4-408-78); magnesium shavings (MGS - 99); hydrochloric acid (GOST 14261-77); hydrofluoric acid (GOST 10484-78); disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (GOST 10652-73). Mixtures of metal oxides (copper (I and II), tungsten (VI), molybdenum (VI), niobium (V), tantalum (V), and magnesium at various mixture ratios (MexOy + Mg) were processed in an AGO-2 high-energy planetary ball mill (drum volume  $250\text{ cm}^3$ , ball diameter 5mm, ball loading 200g, sample weight 10g, drum rotation speed around a common axis 600 or 1000rpm. X-ray phase analysis (XRD) of the samples was carried out on DRON-3M and D8 Advance diffractometers (CuK $\alpha$  radiation). X-ray diffraction patterns of the starting compounds and synthesized samples were identified using the search/matching program and the PDF-2 ICDD scientific database. The particle sizes of the samples were determined on scanning electron microscopes (SEM) OXFORD INSTRUMENT, (ENGLAND) and Hitachi TM1000. The microscope was equipped with a TM1000 EDS detector, designed to determine the chemical composition of the sample. The study of the conditions of mechanical activation and stoichiometric ratios of components by XPA in the systems  $\text{CuO} + \text{Mg}$  and  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mg}$  (1:1, 1:1.1 and 1:1.5) on the degree of reduction of oxides of copper (II) and (I) by magnesium showed that at a rate rotation of the drums around a common axis of 1000rpm, an activation time of less than 2min and an excess of magnesium (1:1.5), phases of  $\text{CuMg}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  intermetallic compounds are recorded in the composition of the composites. An increase in the activation time to more than 2min leads to an increase in the content of the  $\text{Cu}_2\text{O}$  (I) phase in the products. The formation of composites containing copper as the main product and by-products magnesium oxide and a small amount of cuprous oxide is achieved with an activation time of  $\text{CuO} + \text{Mg}$  (1: 1.1) and  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mg}$  (1: 1.1) mixtures of 2min, intermetallic compounds  $\text{CuMg}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  are not registered under such conditions. The separation of copper from mechanochemical composites for the reduction of copper oxides was carried out with solutions of 2 M HCl or 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of atmospheric oxygen. Copper (I) oxide, present in small amounts, goes into solution, with the formation of highly soluble  $\text{CuCl}_2$  [7]. Copper (II) oxide is

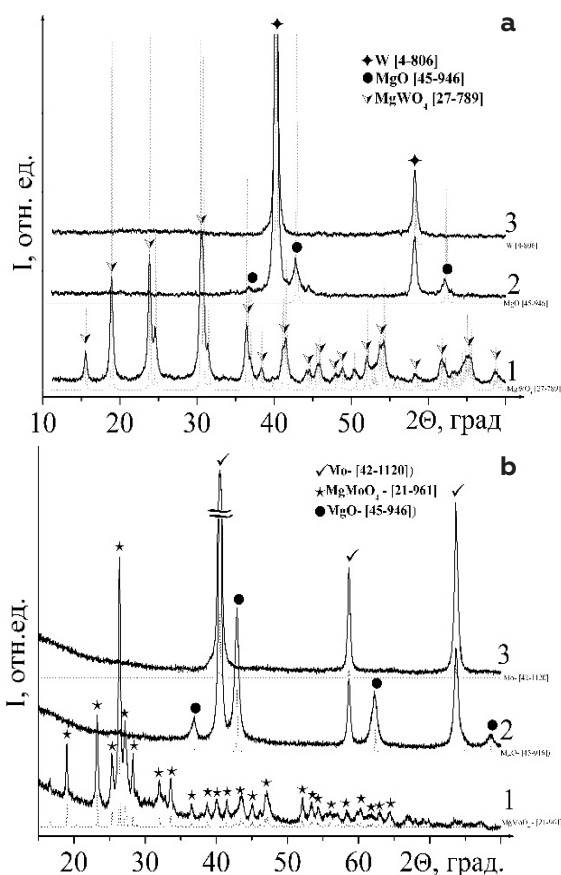


Figure 1. X-ray diffraction patterns of products of mechanochemical synthesis and magnesium reduction: a)  $\text{MgWO}_4$ , b)  $\text{MgMoO}_4$ . Curves: 1 – mechanochemically synthesized  $\text{MgWO}_4$  ( $\text{MgMoO}_4$ ); 2 – W/MgO (Mo/MgO) composites of  $\text{MgWO}_4$  ( $\text{MgMoO}_4$ ) reduction, MA time 8min; 3 – highly dispersed W (Mo) powders after acid separation from W(Mo)/MgO.

practically not formed in the composition of the oxide layer on the surface of copper particles [8]. The intermetallic compounds  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  and  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (even if they were formed during MA) decompose with the release of Cu particles, while magnesium passes into solution in the form of  $\text{Mg}^{2+}$  [9]. The separation of the copper powder from the reduction by-products was carried out with two acid treatment options: 1) 1M HCl (343 K); 2) 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (298 K). To eliminate the oxidation of copper powder during drying and storage under normal conditions, treatment was introduced with a solution of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid [10], water and acetone sequentially. Electron micrographs indicate that copper powders consist of primary particles, almost spherical in shape with a size of  $\approx 100\text{nm}$ , from which secondary par-

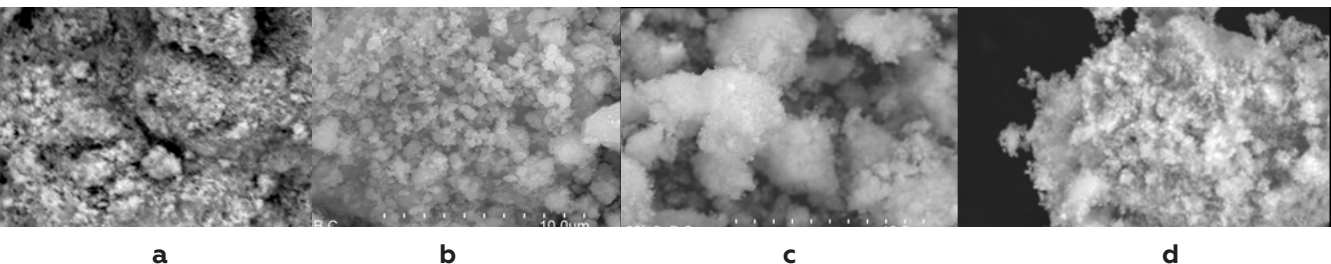


Figure 2. Electron micrographs of highly dispersed powders of tungsten and molybdenum after acid separation from the products of mechanochemical reduction by magnesium  $\text{WO}_3$  (a),  $\text{MoO}_3$  (b),  $\text{MgWO}_4$  (c),  $\text{MgMoO}_4$  (d). Increase 10,000

ticles-aggregates with sizes from  $0.2\mu\text{m}$  to  $10\mu\text{m}$  are formed. An XRD study of the mechanochemical reduction of  $\text{WO}_3$  and  $\text{MoO}_3$  showed that on the diffraction patterns of samples of a mixture of tungsten (VI) or molybdenum (VI) oxide and magnesium chips activated for 1 min, a decrease in the intensity of  $\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3$ ) reflections is observed, reflections of tungsten (molybdenum) and magnesium oxide do not are registered. With an increase in the activation time to 2-6 minutes, the formed composites, according to X-ray diffraction analysis, contain tungsten (molybdenum), magnesium oxide and magnesium tungstate  $\text{MgWO}_4$  (molybdate  $\text{MgMoO}_4$ ). The completion of the reduction of tungsten (molybdenum) oxides with magnesium is achieved in 8 minutes of activation with the formation of W(Mo)/MgO composites. The registration of  $\text{MgWO}_4$  ( $\text{MgMoO}_4$ ) phases as MA intermediates led to the study of the possibility of their mechanochemical synthesis from  $\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3$ ) and MgO at strictly stoichiometric ratios (1:1) and subsequent mechanochemical reduction of  $\text{MgWO}_4$  ( $\text{MgMoO}_4$ ) with magnesium. As a result of MA of magnesium tungstate (molybdate) with magnesium chips for 6min, W(Mo)/MgO composites are formed (Fig. 1 a, b).

According to XRD, the products obtained after separation of magnesium oxide from W(Mo)/MgO composites with a 1.0 M solution of sulfuric acid (298K) and sequential treatment with distilled water and acetone are finely dispersed tungsten (molybdenum) powders. The results of electron microscopic studies of tungsten (molybdenum) powders indicate that they consist of aggregate particles with sizes from 0.2 to  $5\mu\text{m}$ , consisting of primary particles, almost spherical in shape with a size of  $\sim 50\text{--}100\text{nm}$  (Fig. 2).

An XRD study of the mechanochemical reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  showed that on the diffraction patterns of samples of a mixture of niobium (V) or tantalum (V) oxide and ma-

gnesium chips activated for 1 min, a decrease in the intensity of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) reflections, reflections of phases of niobium (tantalum) and oxide magnesium are not registered. With an increase in the activation time of the mixture of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with magnesium up to 2-6minutes, the formed composites, according to X-ray diffraction analysis, contain phases of niobium (tantalum), magnesium oxide and magnesium niobate (tantalate)  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ( $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ). Completion of the reduction of niobium (V) oxides with magnesium is achieved in 8 minutes of activation with the formation of Nb/MgO composites. The effect of stoichiometric compositions and conditions of mechanical activation on the formation of magnesium niobates and tantalates by XPA was studied. During MA for 8min of a mixture of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) with MgO at a stoichiometric mixture composition of 1:1 and a rotation speed of the drums around a common axis of 1000 rpm, the formation of magnesium niobate (tantalate)  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ( $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ) is observed. At other ratios of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) and MgO during MA, the formation of individual phases of magnesium niobates (tantalates), such as  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), etc., is not observed. The study of the mechanochemical reduction of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ( $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) by magnesium showed that the process is completed by 8min of MA with the formation of the Nb(Ta)/MgO composite. Using scanning electron microscopy, it has been shown that the synthesized  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ( $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ) and the mechanochemically reduced Nb(Ta)/MgO composites from it are highly dispersed and consist of primary particles close to spherical in shape, with sizes from 50 to 100nm, aggregated into secondary particles with sizes from 1 to 10 microns.

### Conclusions

In studies conducted by XPA, it was shown that Me(Mo, W, Nb)/MgO composites are formed in 8 minutes of mechanical activation at a drum rotation speed around a common axis of 1000 rpm and the required stoichiometric ratios

MexOy : Mg. The mechanochemical formation of Cu/MgO composites occurs in shorter MA times of 2min. Mechanochemical Me/MgO composites remain stable for at least a month. It is shown that the MA method makes it possible to form individual phases of complex oxides  $MgWO_4$ ,  $MgMoO_4$ , and  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ). The mechanochemical reduction of such oxides with magnesium also makes it possible to obtain highly dispersed Me/MgO composites. Treatment of highly dispersed Me/MgO composites with successively dilute solutions of acids,  $H_2O$ , and acetone leads to the separation of highly dispersed metals from magnesium oxide. The magnesium content in the obtained samples of highly dispersed metal powders determined by the method of energy dispersive analysis is

less than 2%. The results of scanning electron microscopy demonstrate that the sizes of aggregated particles of samples of the obtained highly dispersed metals range from 2 to  $10\mu m$  and consist of primary particles, as a rule, with sizes of the order of  $0.1\mu m$ . The method presented by us makes it possible to obtain highly dispersed metal powders by mechanochemical synthesis practically at room temperature with a high (98%) yield and the possibility of utilizing magnesium oxide by-product by known methods.

*The work was carried out within the framework of the state task of the ISSCM SB (reg. № 121032500062-4).*

## Bibliography

- 1 Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies, M.: FIZMATLIT, 2009. 416p.
- 2 Alymov M.I. Powder metallurgy of nanocrystalline materials. M.: Nauka, 2007. 169s.
- 3 Schaffer G.B., McCormick P.G. Displacement reactions during mechanical alloying, Metal. Trans. A., 1990, 21, 2789-2794.
- 4 Grigoryeva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis in metal systems, Novosibirsk: Parallel, 2008. 310p.
- 5 Raschman P., Fedoročková A. Study of Inhibiting Effect of Acid Concentration on the Dissolution Rate of Magnesium Oxide during the Leaching of Dead-burned Magnesite. Hydrometallurgy, 2004, 71, 403-412.
- 6 Handbook of State Diagrams of Binary Metallic Systems / under the general editorship of Lyakishev; v.2, - M.: Mashinostroenie, 1997. - 1024 p.
- 7 Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. Reactions of inorganic substances: a reference book. M.: Bustard, 2007. 637p.
- 8 Korshunov A.V., Ilyin A.P. Peculiarities of oxidation of copper nanopowders when heated in air. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2008, 313(3), 5-13.
- 9 Vigdorovich V.I., Mishchenko S.V., Tsygankova L.E., Shel N.V. „The role of cluster formation in the kinetics and mechanism of dissolution of intermetallic compounds“ Vestnik TSTU. 2009. V. 10. No. 4. S. 814–825. Transactions TSTU.
- 10 Shemakhanskaya M.S. Metal restoration. Guidelines. M.: VNIIR, 1989. 157p.

# МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ, ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Удалова Т.А.<sup>1,2</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Восмеригов С.В.<sup>1</sup>, Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>,  
Ляхов Н.З.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук», г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия

Из широкого спектр методов синтеза высокодисперсных порошков при получении материалов с востребованными физико-химическими характеристиками [1,2], механохимический метод выгодно отличается короткими временами синтеза с одновременным устранением ряда экологических проблем. Механохимически стимулированные реакции восстановления оксидов металлов ( $Me_xO_y$ ), активными металлами ( $Me_{акт}$ ), протекающие с большим экзотермическим эффектом могут быть проведены в процессе одной только механической активации (МА) твердых смесей оксидов элементов с активным металлом. МА смеси исходных компонентов приводит к увеличению площади контактной поверхности, ускорению массопереноса, и, как следствие, активации их механохимического взаимодействия с формированием композитов ( $Me/(Me_{акт})_zO_j$ ) – порошковых смесей высокодисперсных частиц восстановленных металлов и оксида активного металла [3,4]. Выбор систем механохимического восстановления оксидов металлов ( $Me_xO_y$ ) активными металлами ( $Me_{акт}$ ), целесообразно проводить таким образом, чтобы формирующиеся в результате взаимодействия побочные продукты легко растворялись в традиционных химических растворителях, а высокодисперсные частицы – целевой продукт – были бы в них нерастворимы. В качестве активного металла рационально применение магния. В процессе механической активации твердых смесей оксидов металлов с Mg формируется фаза MgO с температурой плавления ~3000K. Такая высокая температура плавления оксида магния препятствует существенному спеканию продуктов МА. При взаимодействии с водными растворами HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оксид магния образует хорошо растворимые

соединения [5]. Возможность протекания механохимически стимулированных реакций восстановления оксидов металлов магнием определяется высокими значениями экзотермических эффектов окислительно-восстановительных реакций (таблица 1).

В процессе механической активации смеси исходных твердых реагентов локально возможно механическое плавление частиц магния ( $T_{пл.} = 923\text{ K}$ ) с плакированием частиц оксидов металлов [4. В качестве продуктов таких механохимически стимулированных реакций формируются композиты различных составов. Преимущественно они включают восстановленный металл (Cu, W, Mo, Nb, Ta) и оксид магния, а также незначительные остаточные количества оксидов металлов, интерметаллических соединений (CuMg<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Mg и др.) [6] и двойных оксидных солей магния

**Таблица 1. Значениями экзотермических эффектов ОВР**

ОВР	$\Delta_r H^\circ_{298}$ , kJ
$CuO + Mg \rightarrow MgO + Cu$	- 440
$Cu_2O + Mg \rightarrow MgO + 2Cu$	- 430
$WO_3 + 3Mg \rightarrow W + 3MgO$	-962,7
$MgWO_4 + 3Mg \rightarrow W + 4MgO$	- 874.8
$MoO_3 + 3Mg \rightarrow Mo + 3MgO$	-1060,2
$MgMoO_4 + 3Mg \rightarrow Mo + 4MgO$	-1006
$Nb_2O_5 + 5Mg \rightarrow 2Nb + 5MgO$	- 1108,2
$MgNb_2O_6 + 5Mg \rightarrow 2Nb + 6MgO$	- 1089
$Ta_2O_5 + 5Mg \rightarrow 2Ta + 5MgO$	- 960,3
$MgTa_2O_6 + 5Mg \rightarrow 2Ta + 6MgO$	- 960

( $MgWO_4$ ,  $MgMoO_4$ ,  $MgNb_2O_6$ ,  $MgTa_2O_6$  и др.) в соответствующих системах. Цель исследований: изучение возможности механохимического восстановления оксидов металлов магнием с формированием композитов состава  $Me/MgO$ . Поиск условий отделения из них высокодисперсных металлов при кислотном растворении оксида магния и других побочных продуктов механической активации. В работе использованы реагенты: порошки оксидов меди (I) и (II) (ГОСТ 16539-79); порошок  $WO_3$  (ГОСТ 14339.5-91); порошок  $MoO_3$  (ТУ 48-19-549-94); порошок  $Nb_2O_5$  (ТУ 6-09-4047-86); порошок  $Ta_2O_5$  (ТУ 48-4-408-78); магниевая стружка (МГС - 99); соляная кислота осч. (ГОСТ 14261-77); фтористоводородная кислота осч. (ГОСТ 10484-78); динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ГОСТ 10652-73). Смеси оксидов металлов (меди (I) и (II), вольфрама (VI), молибдена (VI) ниобия (V), тантала (V) и магния при различных соотношениях смесей ( $Me_xO_y+Mg$ ) обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объем барабана  $250\text{см}^3$ , диаметр шаров 5мм, загрузка шаров 200г, навеска образца 10г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 или 1000об/мин). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и D8 Advance ( $CuK\alpha$ -излучение). Рентгенограммы исходных соединений и синтезированных образцов, идентифицировали с использованием программы поиска/сопоставления и научной базы данных PDF-2 ICDD. Размеры частиц образцов определяли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) OXFORD INSTRUMENT, (АНГЛИЯ) и Hitachi TM 1000. Микроскоп укомплектован детектором TM1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца. Изучение условий механической активации и стехиометрических соотношений компонентов методом РФА в системах  $CuO+Mg$  и  $Cu_2O+Mg$  (1:1, 1:1.1 и 1:1.5) на степень восстановления оксидов меди (II) и (I) магнием показали, что при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000об/мин, времени активации менее 2мин и избытке магния (1:1.5), в составе композитов регистрируются фазы интерметаллидов  $CuMg_2$  и  $Cu_2Mg$ . Увеличение времени активации более 2мин приводит к росту содержания в продуктах фазы  $Cu_2O$  (I). Формирование композитов, содержащих в качестве основного продукта – медь и побочных продуктов оксид магния и незначительное количество закиси меди, достигается при времени активации смесей  $CuO+Mg$  (1:1,1) и  $Cu_2O+Mg$  (1:1,1) 2мин, интерметаллиды  $CuMg_2$  и  $Cu_2Mg$  в таких условиях

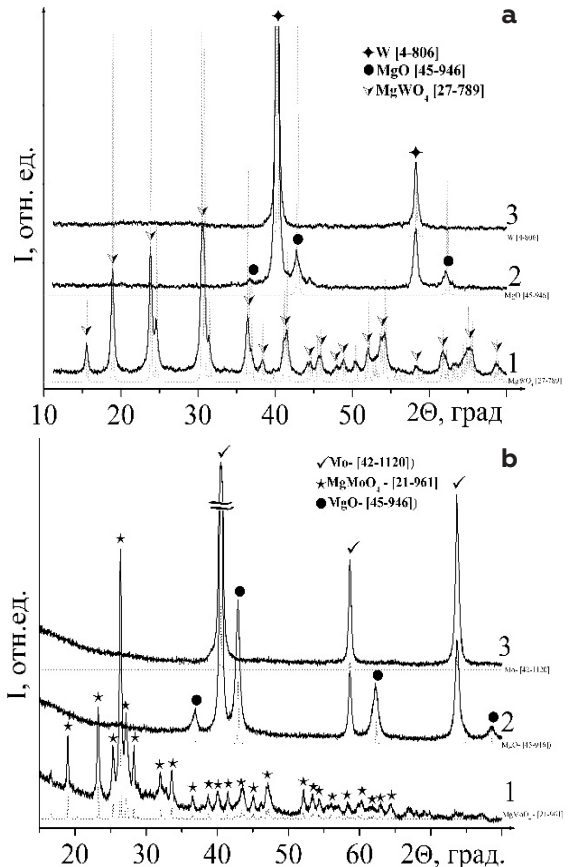


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза и восстановления магнием: а) –  $MgWO_4$ , б) –  $MgMoO_4$ .

Кривые: 1 – механохимически синтезированных  $MgWO_4$  ( $MgMoO_4$ ); 2 – композитов  $W/MgO$  ( $Mo/MgO$ ) восстановления  $MgWO_4$  ( $MgMoO_4$ ), время МА 8мин; 3 – высокодисперсных порошков  $W$  ( $Mo$ ) после кислотного отделения из  $W(Mo)/MgO$ .

не регистрируется. Отделение меди из механохимических композитов восстановления оксидов меди проведено растворами 2М  $HCl$  или 1М  $H_2SO_4$  в присутствии кислорода воздуха. Оксид меди (I), присутствующий в незначительных количествах переходит в раствор, с образованием хорошо растворимого  $CuCl_2$  [7]. Оксид меди (II) в составе оксидного слоя на поверхности частиц меди практически не образуется [8]. Интерметаллиды  $Mg_2Cu$  и  $Cu_2Mg$  (даже если бы они сформировались в процессе МА), разлагаются с выделением частиц  $Cu$ , магний при этом переходит в раствор в виде  $Mg^{2+}$  [9]. Отделение порошка меди от побочных продуктов восстановления проведено двумя вариантами кислотной обработки: 1) 1М  $HCl$  (343 К); 2) 1,0М  $H_2SO_4$  (298 К). Для устранения окисления порошка меди при высушивании и хранении в обычных ус-



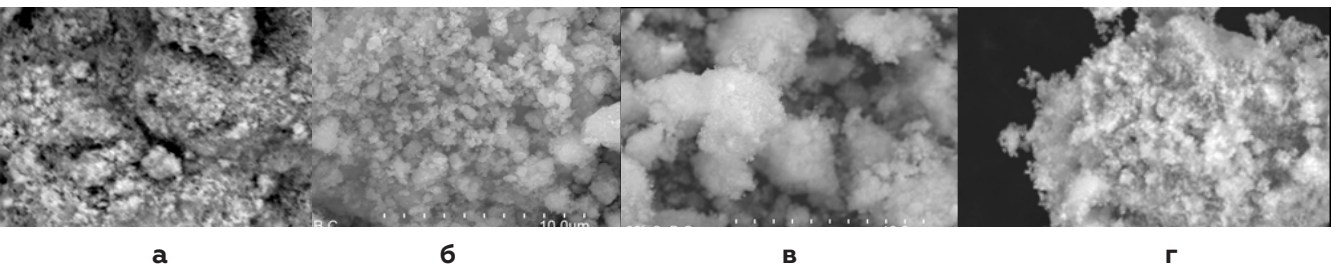


Рисунок 2. Электронные микрофотографии высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена после кислотного отделения из продуктов механохимического восстановления магнием  $WO_3$  (а),  $MoO_3$  (б),  $MgWO_4$  (в),  $MgMoO_4$  (г). Увеличение 10 000.

ловиях, введена обработка раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты [10], водой и ацетоном последовательно. Электронные микрофотографии свидетельствуют, что порошки меди состоят из первичных частиц, почти сферической формы с размером  $\sim 100$  нм, из которых сформированы вторичные частицы-агрегаты с размерами от 0,2 мкм до 10 мкм. Исследование методом РФА механохимического восстановления  $WO_3$  и  $MoO_3$  показало, что на дифрактограммах образцов смеси оксида вольфрама (VI) или молибдена (VI) и магниевой стружки активированных в течение 1 мин наблюдается снижение интенсивности рефлексов  $WO_3$  ( $MoO_3$ ), рефлексы вольфрама (молибдена) и оксида магния не регистрируются. С увеличением времени активации до 2-6 минут сформированные композиты, согласно РФА содержат вольфрам (молибден), оксид магния и вольфрамат  $MgWO_4$  (молибдат  $MgMoO_4$ ) магния. Завершение восстановления оксидов вольфрама (молибдена) магнием достигается за 8 минут активации с формированием композитов  $W(Mo)/MgO$ . Регистрация в качестве промежуточных продуктов МА фаз  $MgWO_4$  ( $MgMoO_4$ ) привело к исследованию возможности их механохимического синтеза из  $WO_3$  ( $MoO_3$ ) и  $MgO$  при строго стехиометрических соотношениях (1:1) и последующего механохимического восстановления  $MgWO_4$  ( $MgMoO_4$ ) магнием. В результате МА вольфрамата (молибдата) магния с магниевой стружкой в течение 8 мин формируются композиты  $W(Mo)/MgO$  (рис.1 а, б).

Согласно РФА, продукты, полученные после отделения из композитов  $W(Mo)/MgO$  оксида магния 1,0М раствором серной кислоты (298К) и последовательной обработкой дистиллированной водой и ацетоном это высокодисперсные порошки вольфрама (молибдена). Результаты электронно-микроскопических исследований порошков воль-

фрама (молибдена) свидетельствуют, что они состоят из частиц-агрегатов с размерами от 0.2 до 5 мкм, состоящие из первичных частиц, почти сферической формы с размером  $\sim 50-100$  нм (рис. 2).

Исследование методом РФА механохимического восстановления  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  показало, что на дифрактограммах образцов смеси оксида ниобия (V) или тантала (V) и магниевой стружки активированных в течение 1 мин, наблюдается снижение интенсивности рефлексов  $Nb_2O_5$  ( $Ta_2O_5$ ), рефлексы фаз ниобия (тантала) и оксида магния не регистрируются. С увеличением времени активации смеси  $Nb_2O_5$  с магнием до 2-6 минут сформированные композиты, согласно РФА содержат фазы ниобия (тантала), оксида магния и ниобата (танталата) магния  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ). Завершение восстановления оксидов ниобия (V) магнием достигается за 8 минут активации с формированием композитов  $Nb/MgO$ . Исследовано влияние стехиометрических составов и условий механической активации на формирование ниобатов и танталатов магния методом РФА. В процессе МА в течение 8 мин смеси  $Nb_2O_5$  ( $Ta_2O_5$ ) с  $MgO$  при стехиометрическом составе смеси 1:1 и скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин наблюдается формирование ниобата (танталата) магния  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ). При других соотношениях  $Nb_2O_5$  ( $Ta_2O_5$ ) и  $MgO$  в процессе МА формирование индивидуальных фаз ниобатов (танталатов) магния, таких как  $Mg_4Nb_2O_9$  ( $Mg_4Ta_2O_9$ ) и др. не наблюдается. Исследование механохимического восстановления  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ) магнием показало, что процесс завершается к 8 минутам МА с формированием композита  $Nb(Ta)/MgO$ . Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что синтезированный  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ) и механохимически восстановленные из него композиты  $Nb(Ta)/MgO$  являются высокодис-

персными и состоят из первичных частиц, по форме близких к сферической, с размерами от 50 до 100 нм, агрегированных во вторичные частицы с размерами от 1 до 10 мкм.

### Выводы

В исследованиях проведенных методом РФА показано, что за 8 минут механической активации при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин и необходимых стехиометрических соотношениях  $Me_xO_y$  : Mg формируются композиты Me(Mo, W, Nb)/MgO. Механохимическое формирование композитов Cu/MgO происходит за более короткие времена МА - 2 мин. Стабильность механохимических композитов Me/MgO сохраняется не менее месяца.

Показано, что методом МА возможно формирование индивидуальных фаз сложных оксидов  $MgWO_4$ ,  $MgMoO_4$  и  $MgNb_2O_6$  ( $MgTa_2O_6$ ). Механохимическое восстановление таких оксидов магнием также позволяет получать высокодисперсные композиты составов Me/MgO. Обработка высокодисперсных композитов Me/MgO последовательно разбавленными растворами кислот,  $H_2O$  и ацетоном приводит к отделению высокодисперсных металлов от оксида магния. Содержание магния в полученных образцах высокодисперсных порошков металлов определенное методом энергодисперсионного анализа менее 2%. Результаты сканиру-

ющей электронной микроскопии демонстрируют, что размеры агрегированных частиц образцов полученных высокодисперсных металлов составляют от 2 до 10 мкм и состоят из первичных частиц, как правило, с размерами порядка 0,1 мкм. Представленный нами метод позволяет получать высокодисперсные порошки металлов методом механохимического синтеза практически при комнатной температуре с высоким (98%) выходом и возможностью утилизации побочного продукта – оксида магния известными способами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4).

### Список литературы

- 1 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416с.
- 2 Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 169с.
- 3 Schaffer G.B., McCormick P.G. Displacement reactions during mechanical alloying, Metal. Trans. A., 1990, 21, 2789-2794.
- 4 Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах, Новосибирск: Параллель, 2008. 310с.
- 5 Raschman P., Fedoročková A. Study of Inhibiting Effect of Acid Concentration on the Dissolution Rate of Magnesium Oxide during the Leaching of Dead-burned Magnesite. Hydrometallurgy, 2004, 71, 403-412.
- 6 Справочник Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева; т.2, - М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с. (медь-магний)
- 7 Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Реакции неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2007. 637с.
- 8 Коршунов А.В., Ильин А.П. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе. Известия Томского политехнического университета. 2008, 313(3), 5-13.
- 9 Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. «Роль кластерообразования в кинетике и механизме растворения интерметаллических соединений» Вестник ТГТУ. 2009. Т. 10. № 4. С. 814–825. Transactions TSTU.
- 10 Шемаханская М.С. Реставрация металла. Методические рекомендации. М.: ВНИИР, 1989. 157с.

# PHASE FORMATION DURING THE ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF WOLFRAMITE

*Pikulin K.V., Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Galkova L.I.*

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Tungsten has found wide application as an alloying additive (in the form of a ferroalloy) in the production of steels, as well as heat-resistant and wear-resistant alloys [1]. The main ore materials used in the production of ferroalloys are scheelite and wolframite concentrates. Scheelite is a calcium tungstate -  $\text{CaWO}_4$ , and wolframite is an isomorphous series of solid solutions of iron and manganese tungstate with the general formula  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{WO}_4$  [1]. The share of wolframite concentrates accounts for about 40% of mined tungsten ores [2]. In world practice, the production of ferrotungsten is carried out in various ways, one of which is the reduction process, using carbon, silicon as a reducing agent [3] or by means of metallothermy [3-5]. The metallothermic process is characterized by a number of advantages, in comparison with carbothermy, due to exothermicity and simplicity of instrumentation. In industrial practice, when choosing the initial rare metal raw material for the production of ferrotungsten, preference is given to scheelite, less often a mixture of scheelite and wolframite [5]. This use is due to the high content of manganese (up to 15 wt.%) in the wolframite concentrate. As a rule, the use of this type of raw material requires preliminary pyro-hydrometallurgical processing to obtain artificial scheelite free from impurities [6]. Meanwhile, a number of researchers [7-9] note the possibility of using wolframite concentrate as the main source of tungsten in the production of ferroalloy. The work of researchers is limited to searching for optimal melting conditions, taking into account the consumption of the reducing agent, the size of the charge materials,

the effect of ballast additives, etc., which make it possible to convert tungsten into the final alloy, and leave manganese in the slag. However, information about the chemistry of the interaction of wolframite with aluminum is very limited. The authors of [7] provide information on the sequence of aluminothermal reduction of the oxides that make up wolframite. Based on the data of thermal analysis, a two-stage process of interaction between the mineral and aluminum was revealed: direct reduction of  $\text{WO}_3$  at 1000–1300°C and additional reduction of  $\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}$  upon further heating to 1500°C. The authors of another work [8] present data on the reduction kinetics of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and their mixture with aluminum. In their work, they noted two areas of the reduction process: kinetic, in which the interaction of components is due to reactions on the surface of condensed phases with the participation of the gas phase, and diffusion, limited by the melting of the formed oxides. Information on the mechanism of phase formation during the aluminothermal reduction of tungsten from wolframite has not been found.

The purpose of this work is to determine the sequence of phase transformations in the interaction of wolframite with aluminum in the course of their low-temperature heating.

A crystal of the wolframite mineral from the Akchatau deposit (Kazakhstan) with a size of ~40 x 40 x 20 mm was taken as the initial object [10]. According to the data of chemical analysis, the mineral contained, wt. %: 61.1 W, 6.1 Fe, 10.9 Mn, 0.34 Si. Chemical analysis was carried out by inductively coupled plasma emission spectroscopy. According to X-ray

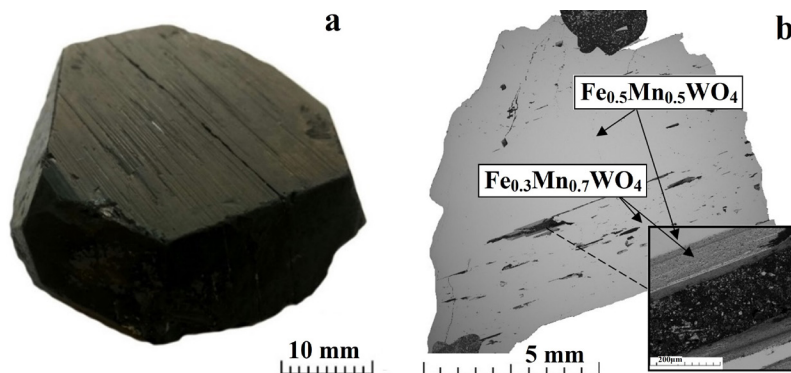
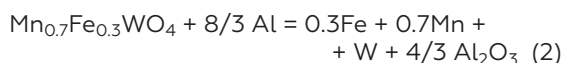
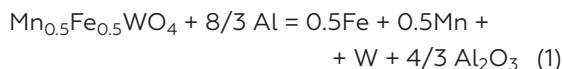


Figure 1 - General view of the mineral (a) and microstructure (b) of the original wolframite mineral

phase (XRD) and X-ray spectral microanalysis (Fig. 1), the initial wolframite is represented by two solid solutions  $Mn_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$  (63.4 wt.%) and  $Mn_{0.7}Fe_{0.3}WO_4$  (36.6 wt.%). Before the experiments, the sample was ground to a fraction of less than 0.1 mm. Powdered aluminum (PA4, particle size less than 0.14 mm) was used as a reducing agent.

To study the aluminothermic reduction of wolframite, its ratio with aluminum was used according to reactions (1)-(2):



Thermal analysis of a mixture of wolframite with a stoichiometric amount of aluminum (24% by weight of wolframite, reactions (1)–(2)) was performed on a thermal analyzer for combined thermogravimetry and scanning calorimetry Netzsch STA 449 C. When the mixture was heated to 1400°C on a DSC line ( Fig. 2), an endothermic effect of aluminum melting was revealed, and two pronounced exothermic peaks were revealed with the beginning / maximum at 893 / 1057 and 1215 / 1226°C, which indicate a staged reduction process. X-ray phase analysis (Fig. 3) using a Bruker D8 ADVANCE diffractometer in the reaction products after heating to 1200°C revealed the formation of metal phases with the structure  $W_{0.7}Fe_{0.3}$  and  $Mn_{11}Al_{15}$ , as well as oxide phases  $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ . The crystal lattice constant of the detected ferrotungsten was 0.3161 nm (space group Im-3m, cubic system), which indicates the predominant content of tungsten in the compound (up to 95%). In this connection, the formula of the compound can

be represented as  $W_{0.95}Fe_{0.05}$ . In addition, the presence of manganese tungstate ( $Mn_3WO_6$ ), as well as residual wolframite with increased values of unit cell parameters (ECP) was noted in the products:  $a = 0.4817$  nm,  $b = 0.5750$  nm,  $c = 0.4994$  nm,  $\beta = 89.01^\circ$ . According to the dependence of the change in the PIC of wolframite on the degree of manganese content [11], the composition of the residual phase corresponds to  $Mn_{0.9}Fe_{0.1}WO_4$ . This fact allows us to conclude that, at the initial stage, the ferrous forms of wolframites interact with aluminum preferentially. The XPA results of the products obtained after heating the reagents to 1400–1450°C indicate an increase in the proportions of the metal and slag components ( $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ ). The formation of an additional tungsten-containing phase, structurally corresponding to the  $Fe_7W_6$  compound, was noted. Above a temperature of 1400°C, reflections corresponding to manganese aluminide ( $Mn_{11}Al_{15}$ ) are not observed.

With an increase in the consumption of aluminum from the stoichiometrically required amount (35.6% of the mass of wolframite), a slight shift of thermal effects towards higher temperatures is observed on the DSC line for heating the mixture in argon (Fig. 2, b). An exothermic effect is also observed on the cooling curve with a maximum at 1165°C. This effect, apparently, is associated with the crystallization of the previously molten compound of the Fe-W-O system. The increased consumption of the reducing agent affects the proportion of oxides formed ( $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ ). The oxides block the development of the reaction surface, as a result of which some of the iron/manganese tungstates remain unreduced, although their structure undergoes some changes. A similar phenomenon was noted earlier [12] in the reduction of tantalite with aluminum.

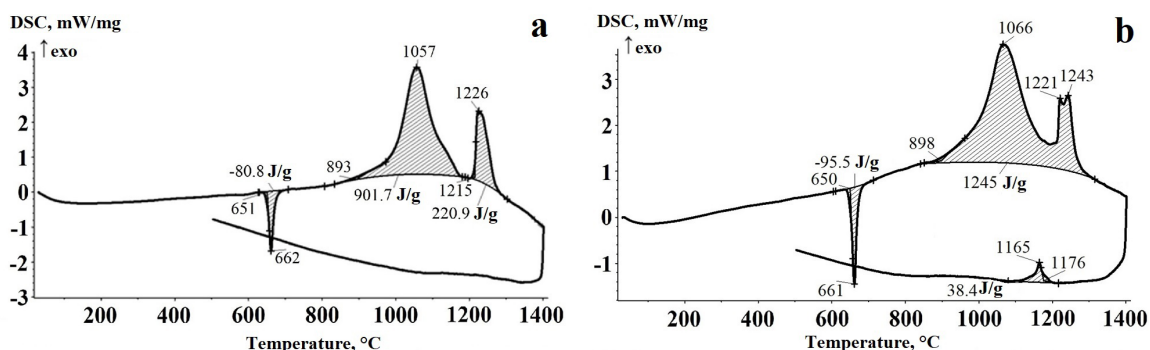


Figure 2 - DSC line during heating and cooling (20 °C/min, argon) of a mixture of wolframite with aluminum at its consumption: a - stoichiometric; b - 150% of the stoichiometric

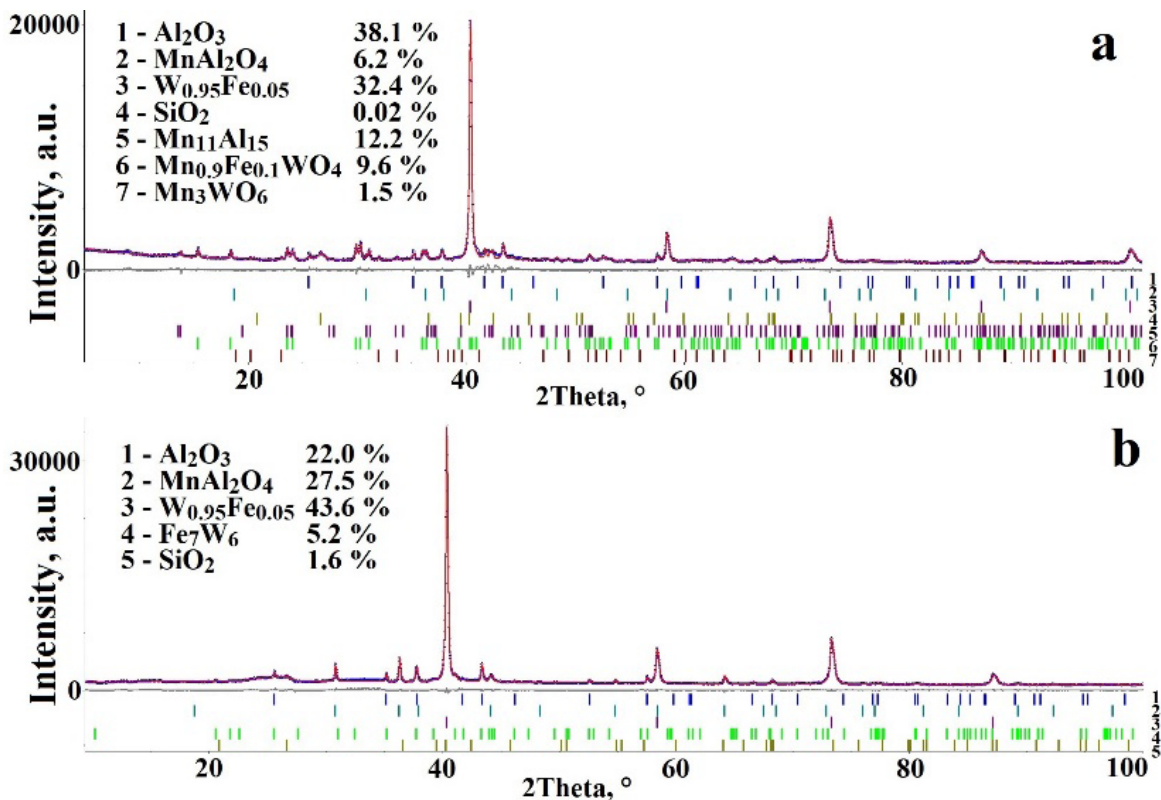


Figure 3 - X-ray diffraction patterns of the products of the interaction of wolframite with aluminum at a stoichiometric consumption of the reagent after heating to 1200 (a) and 1450 °C (b) in an argon flow

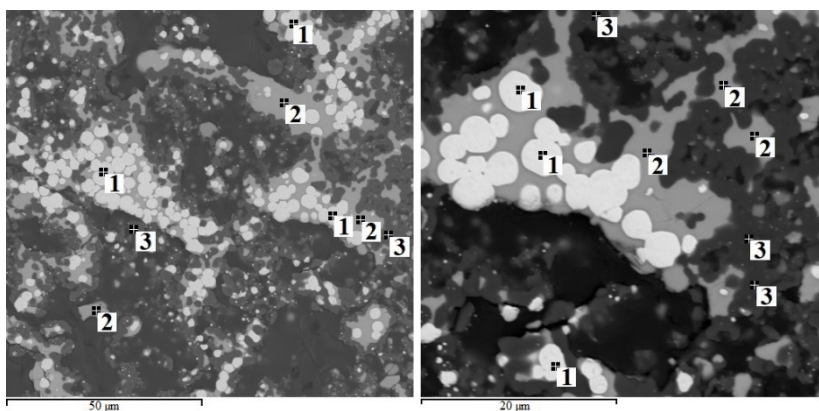


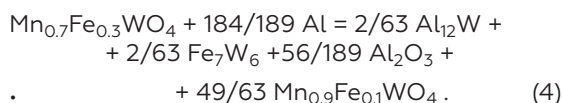
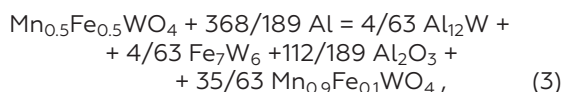
Figure 4 - Microstructure and points of local probing of products of aluminothermal reduction of metals from wolframite obtained after heating to 1450 °C at a rate of 20 °C/min in argon: 1 -  $W_{0.95}Al_{0.03}(Fe,Mn)_{0.02}$ ; 2 -  $Al_{0.62}Mn_{0.18}Fe_{0.08}W_{0.14}$ ; 3 -  $Al_2O_3$

According to the X-ray microanalysis data (Fig. 4), the microstructure of the phases of the products of the aluminothermal reduction of metals from wolframite is inhomogeneous. However, a regularity is observed, which consists in the presence of bordered light areas of grains with darker dispersed shells. The results of local probing showed that the central part of the grains is represented by metals, the composition

of which mainly consists of solid solutions based on aluminum ( $Al_{0.62}Mn_{0.18}Fe_{0.08}W_{0.14}$ ). The high content of tungsten in the compound can be explained by the initial formation of an intermetallic compound based on the Al-W system [13] (for example,  $Al_{12}W$  [5]) and the subsequent dissolution of iron and manganese in it. Fine phases (1–5 μm in size) separated from solid solutions have a clearly defined glob-

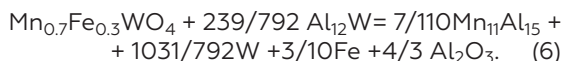
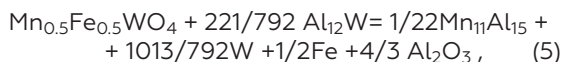
ular shape and consist of solid solutions based on tungsten with an average composition of  $W_{0.95}Al_{0.03}(Fe,Mn)_{0.02}$ , which is consistent with XRD data.

Thus, the mechanism of aluminothermic reduction of tungsten from wolframite can be represented as follows. At the phase boundary at 893°C (Fig. 2, a), after the melting of aluminum, the interaction of the initial products begins with the formation of intermetallic compounds of the Al-W, Fe-W system, aluminum oxide, as well as wolframite with a changed Fe / Mn –  $Mn_{0.9}Fe_{0.1}WO_4$  according to reactions (3) and (4):



Presumably, low-melting tungsten aluminide ( $Al_{12}W$ ) is formed, which melts to form a spherical particle. Further,  $Al_{12}W$  is depleted in aluminum as a result of its contact with the initial wolframite with additional reduction of Fe and W, as well as the formation

of manganese aluminide  $Mn_{11}Al_{15}$  according to reactions (5) and (6):



A further increase in temperature above 1200°C promotes the reduction of metals from hübnerite  $Mn_{0.9}Fe_{0.1}WO_4$  with manganese aluminide to form almost pure W (~ 98 wt %),  $Al_2O_3$ , and aluminospinel  $MnAl_2O_4$ . The interaction reaction can be represented in the following form:



The obtained data on phase formation can be used to develop the scientific foundations for the aluminothermal reduction of metals from wolframite.

The work was carried out according to the State task of the IMET Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (no. of state registration of the topic: 122020100404-2) using the equipment of the Central Collective Use Center "Ural-M".

## References

- Zelikman A.N., Meerson G.A. *Metallurgiya redkih metallov*. M.: Metallurgiya, 1973. 608 s.
- Hat'kov V.YU., Boyarko G.YU. *Sovremennoe sostoyanie vol'framovoj promyshlennosti Rossii // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2019. T. 330. № 2. S. 124-137.
- Zajko V.P., Zhuchkov V.I., Drobyshevskij P.A., Drobyshevskij V.A., Voronov YU.I. *Tekhnologiya vol'framsoderzhashchih ferrosplavov*. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 557 s.
- Lyakishev N.P., Pliner YU.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I. *Alyuminotermiya*. M.: Metallurgiya, 1978. 427 s.
- Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov*. M.: Metallurgiya, 1988. 784 s.
- Pikulin K.V., Selivanov E.N., Galkova L.I., Gulyaeva R.I. *Osobennosti fazoobrazovaniya i kinetika processa spekaniya vol'framitovogo koncentrata s karbonatom natriya // Himicheskaya tekhnologiya*. 2018. T. 19. № 9. S. 413-423.
- Pashkeev K.YU., Pashkeev I.YU., Mihajlov G.G., Sudarikov M.V., Tarasov P.A. *Issledovanie alyuminotermicheskogo vosstanovleniya vol'framitovyh koncentratov // Vestnik YUUrGU. Seriya «Metallurgiya»*. 2015. T. 15. № 2. S. 13-19.
- Golovchenko N.YU., Ksandopulo G.I., Aknazarov S.H., Orazbaeva B., Samatova S.B., Kubaeva D.A. *Alyuminotermicheskij process polucheniya ferrol'frama // Gorenje i plazmohimiya*. 2015. T. 13. № 1. S. 22-31.
- Golovchenko N.YU., Ksandopulo G.I., Bajrakova O.S., Aknazarov S.H. *Poluchenie ferrosplava iz vol'framitovogo koncentrata pod davleniem // Gorenje i plazmohimiya*. 2011. T. 9. № 2. S. 92-99.
- Selivanov E.N., Pikulin K.V., Galkova L.I., Gulyaeva R.I. *Kinetics and mechanism of natural wolframite interactions with sodium carbonate // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2019. V. 26. No. 11. P. 1364-1371.
- Itoh H., Komatsu R., Kitatze A. *Study on the synthetic FeWO4-MnWO4 series minerals // Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*. 2014. V. 64. No. 2. P. 39-42.
- Gulyaeva R.I., Udova L.YU., Petrova S.A., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Agafonov S.N. *Izuchenie fazovoy prevrashchenij pri metallotermicheskom vosstanovlenii tantalita // Metallurg*. 2022. № 2. S. 75-85.13.
- Tonejc A. *Phase transformations in Al-rich Al-W alloys rapidly quenched from the melt // Journal of Materials Science*. 1972. V. 7. P. 1292-1298.

# ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОЛЬФРАМИТА

*Пикулин К.В., Гуляева Р.И., Петрова С.А., Галкова Л.И.*

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Вольфрам нашел широкое применение в качестве легирующей добавки (в виде ферросплава) в производстве сталей, а также жаростойких и износостойких сплавов [1]. Основными рудными материалами, используемыми в производстве ферросплава, являются шеелитовый и вольфрамитовый концентраты. Шеелит представляет собой вольфрамат кальция -  $\text{CaWO}_4$ , а вольфрамит - изоморфный ряд твердых растворов вольфрамата железа и марганца с общей формулой  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{WO}_4$  [1]. На долю последнего приходится порядка 40 % добываемых вольфрамовых руд [2]. В мировой практике получение ферровольфрама ведут разными способами, одним из которых является восстановительный процесс, с применением в качестве восстановителя углерода, кремния [3] или посредством металлотермии [3-5]. Металлотермический процесс характеризуется рядом преимуществ, в сравнении с карботермией, благодаря экзотермичности и простоте аппаратурного оформления. В промышленной практике, при выборе исходного редкометалльного сырья для получения ферровольфрама предпочтение отдается шеелиту, реже смеси шеелита и вольфрамита [5]. Что обусловлено высоким содержанием марганца (до 15 масс. %) в вольфрамитовом концентрате. Как правило, применение такого вида сырья требует предварительной пиро-гидрометаллургической переработки с получением чистого от примесей искусственного шеелита [6]. Между тем, ряд исследователей [7-9] отмечают возможность использования вольфрамитового концентрата в качестве основного источника вольфрама при производстве ферросплава. Исследования ограничиваются поиском

оптимальных условий плавки, учитывая расход восстановителя, крупность шихтовых материалов, влияние балластных добавок и т.п., позволяющих перевести вольфрам в конечный сплав, а марганец оставить в шлаке. Однако сведения о химизме взаимодействия вольфрамита с алюминием весьма ограничены. В работе [7] приводится информация о последовательности алюминотермического восстановления оксидов, входящих в состав вольфрамита. На основе данных термического анализа, отмечается двустадийность процесса взаимодействия минерала с алюминием: непосредственное восстановление  $\text{WO}_3$  при 1000-1300 °С и довосстановление  $\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}$  при дальнейшем нагреве до 1500 °С. Авторами работы [8] приведены данные по кинетике восстановления  $\text{WO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и их смеси с алюминием. Отмечены две области восстановительного процесса: кинетическая, взаимодействие компонентов в которой обусловлено реакциями на поверхности конденсированных фаз с участием газовой фазы, и диффузионная, ограниченная расправлением образованных оксидов. Сведения о механизме фазообразования при алюминотермическом восстановлении вольфрама из вольфрамита не обнаружены.

Целью настоящей работы является определение последовательности фазовых превращений при взаимодействии вольфрамита с алюминием в ходе их низкотемпературного нагрева.

В качестве исходного объекта взят кристалл минерала вольфрамита месторождения Акчатау (Казахстан) размером ~ 40 x 40 x 20 мм [10]. Согласно данным химического анализа, проведенного методом эмиссион-

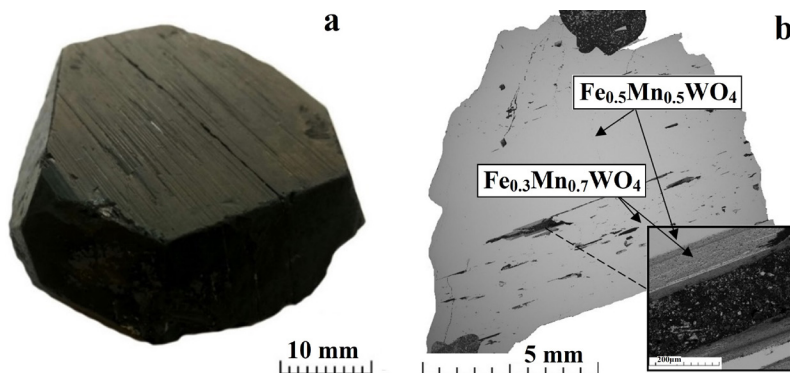
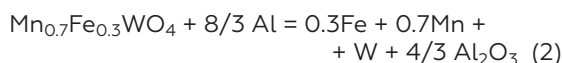
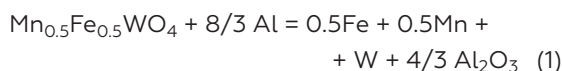


Рисунок 1 - Общий вид (а) и микроструктура (б) исходного минерала вольфрамита

ной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, минерал содержал, масс. %: 61,1 W, 6,1 Fe, 10,9 Mn, 0,34 Si. По данным рентгенофазового (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1), исходный вольфрамит представлен двумя твердыми растворами  $Mn_{0,5}Fe_{0,5}WO_4$  (63,4 масс. %) и  $Mn_{0,7}Fe_{0,3}WO_4$  (36,6 масс. %). Перед экспериментами образец был измельчен до фракции менее 0,1 мм. В качестве восстановителя использовали порошок алюминий (ПА4, крупность частиц – менее 0,14 мм).

Для изучения алюминотермического восстановления вольфрамита использовали его соотношение с алюминием согласно реакциям (1)-(2):



По данным термического анализа, выполненного с использованием термоанализатора для совмещенной термогравиметрии и сканирующей калориметрии Netzsch STA 449 C, при нагреве смеси вольфрамита со стехиометрическим (согласно уравнениям (1)-(2), что составляет 24,% от массы вольфрамита) количеством алюминия до 1400 °С на ДСК линии (рис. 2), кроме эндотермического эффекта плавления алюминия, выявлено два выраженных экзотермических пика с началом / максимумом при 893 / 1057 и 1215 / 1226 °С, указывающих на стадийный процесс восстановления. Рентгенофазовым анализом (рис. 3) с использованием диффрактометра Bruker D8 ADVANCE в продуктах взаимодействия после нагрева до 1200 °С установлено образование металлических фаз со структу-

рой  $W_{0,7}Fe_{0,3}$  и  $Mn_{11}Al_{15}$ , а также оксидных –  $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ . Постоянная кристаллической решетки обнаруженного ферровольфрама составила 0,3161 нм (пространственная группа  $Im-3m$ , кубическая сингония), что указывает на преобладающее содержание вольфрама в соединении (до 95 %), в связи с чем формула соединения может быть представлена в виде  $W_{0,95}Fe_{0,05}$ . Кроме того, в продуктах отмечено наличие вольфрамата марганца ( $Mn_3WO_6$ ), а также остаточного вольфрамита с повышенными значениями параметров элементарной ячейки (ПЭЯ):  $a = 0,4817$  нм,  $b = 0,5750$  нм,  $c = 0,4994$  нм,  $\beta = 89,01^\circ$ . По данным зависимости изменения ПЭЯ вольфрамита от степени марганцовистости [11], состав остаточной фазы, соответствует  $Mn_{0,9}Fe_{0,1}WO_4$ , что позволяет сделать вывод о предпочтительном взаимодействии, на первоначальном этапе, железистых форм вольфрамитов с алюминием. Результаты РФА продуктов, полученных после нагрева реагентов до 1400-1450 °С, указывают на увеличение долей металлической и шлаковой составляющих ( $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ ). Отмечено образование дополнительной вольфрамсодержащей фазы, структурно отвечающей соединению  $Fe_7W_6$ . Выше температуры 1400 °С рефлекс, отвечающие алюминиду марганца ( $Mn_{11}Al_{15}$ ), не наблюдаются.

При увеличении расхода алюминия от стехиометрически необходимого количества (35,6 % от массы вольфрамита) на линии ДСК нагрева смеси в среде аргона наблюдается небольшое смещение тепловых эффектов в сторону больших температур (рис. 2, б), а также экзотермический эффект на кривой охлаждения с максимумом при 1165 °С. Такой эффект, по-видимому, связан с кристаллизацией ранее расплавленного соединения системы Fe-W-O. Увеличенный расход вос-

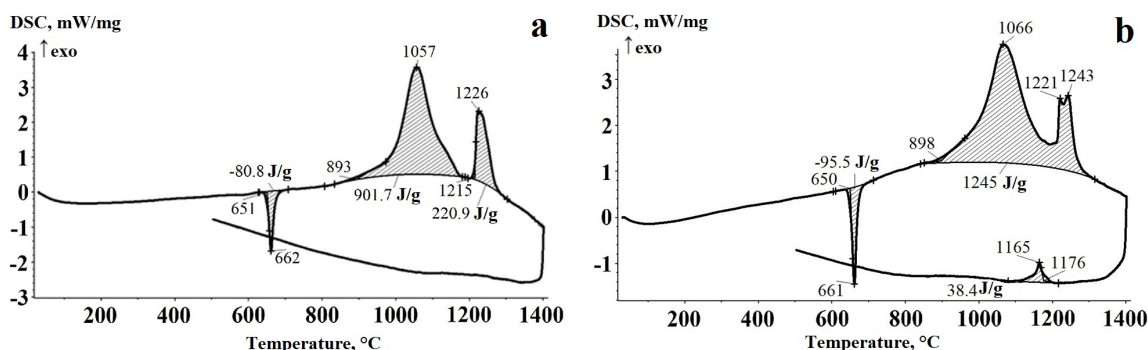


Рисунок 2 - ДСК линия при нагреве и охлаждении (20 °С/мин, аргон) смеси вольфрамита с алюминием при его расходе: а – стехиометрическом; б – 150 % от стехиометрического



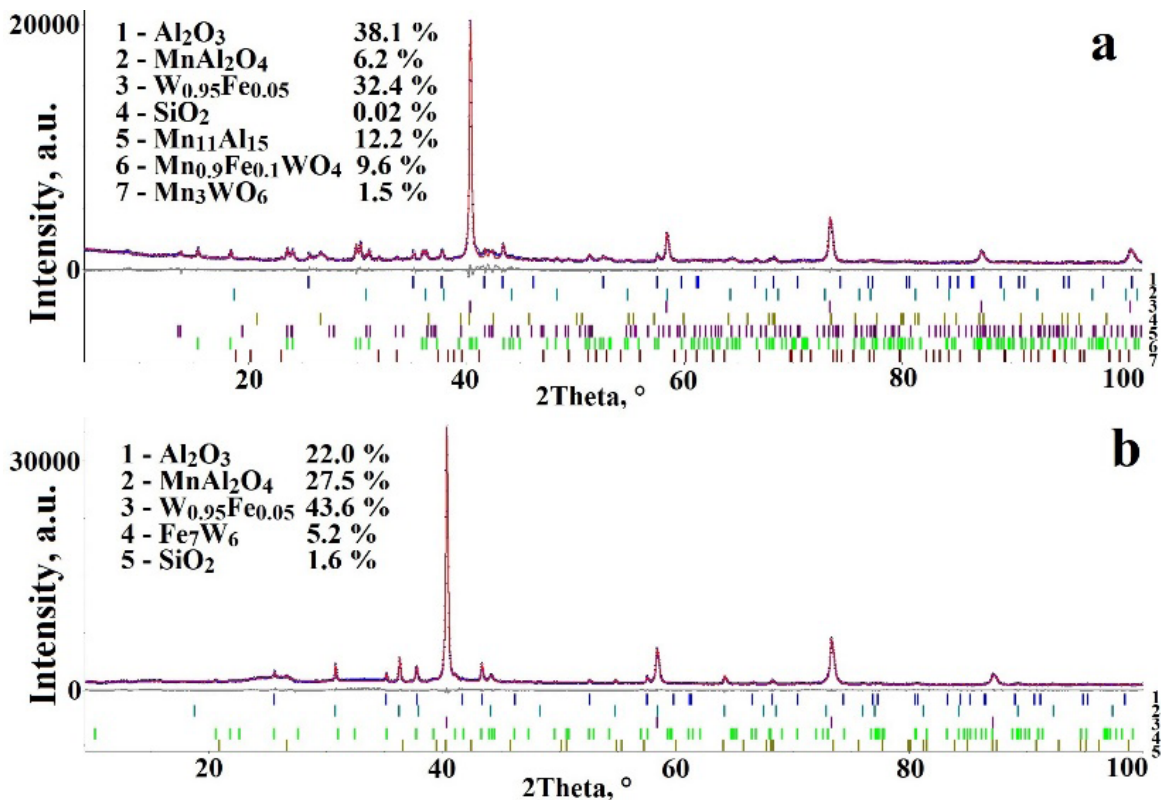


Рисунок 3 - Дифрактограммы продуктов взаимодействия вольфрамита с алюминием при стехиометрическом расходе реагента после нагрева до 1200 (а) и 1450 °С (б) в токе аргона

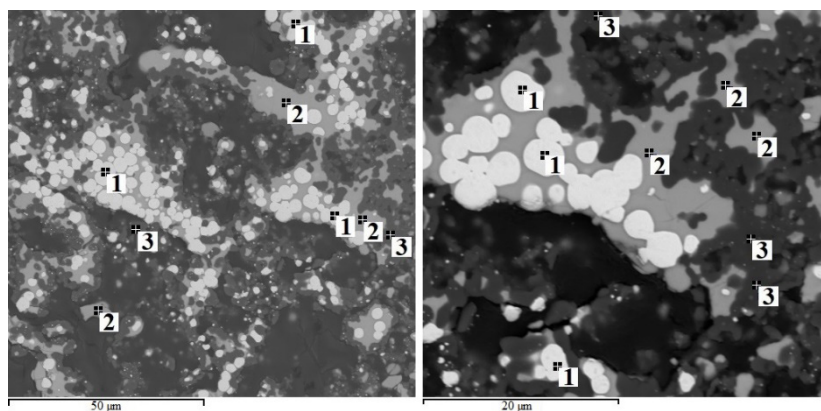


Рисунок 4 - Микроструктура и точки локального зондирования продуктов алюминотермического восстановления металлов из вольфрамита, полученных после нагрева до 1450 °С со скоростью 20 °С/мин в среде аргона: 1 – W<sub>0.95</sub>Al<sub>0.03</sub>(Fe,Mn)<sub>0.02</sub>; 2 – Al<sub>0.62</sub>Mn<sub>0.18</sub>Fe<sub>0.08</sub>W<sub>0.14</sub>; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

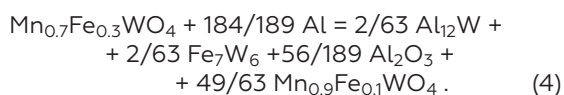
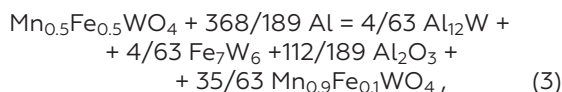
становителя влияет на долю образующихся оксидов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), которые блокируют развитие реакционной поверхности, как следствие, часть вольфраматов железа/марганца остается невосстановленной, хотя их структура подвергается некоторым изменениям. Похожее явление ранее [12] отмечено при восстановлении танталита алюминием.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (рис. 4), микрострукту-

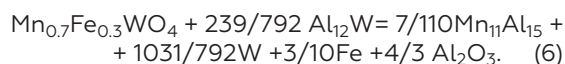
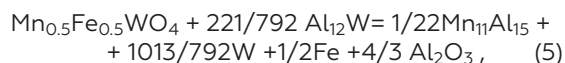
ра фаз продуктов алюминотермического восстановления металлов из вольфрамита является неоднородной, однако наблюдается закономерность, заключающаяся в наличии окаймленных светлых областей зерен более темными дисперсными оболочками. Результаты локального зондирования показали, что центральная часть зерен представлена металлами, состав которых преимущественно состоит

из твердых растворов на основе алюминия ( $Al_{0,62}Mn_{0,18}Fe_{0,08}W_{0,14}$ ). Высокое содержание вольфрама в соединении может быть объяснено первоначальным образованием интерметаллида на основе системы Al-W [13] (например,  $Al_{12}W$  [5]) и последующим в нем растворением железа и марганца. Мелкие фазы (размером 1-5 мкм), выделившиеся из твердых растворов, имеют четко выраженную глобулярную форму и состоят из твердых растворов на основе вольфрама усредненного состава  $W_{0,95}Al_{0,03}(Fe,Mn)_{0,02}$ , что согласуется с данными РФА.

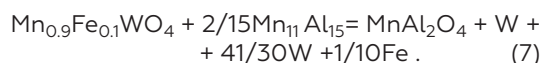
Таким образом, механизм алюминотермического восстановления вольфрама из вольфрамитов можно представить следующим образом. На границе раздела фаз при 893 °C (рис. 2, а), после расплавления алюминия, начинается взаимодействие исходных продуктов с образованием интерметаллидов системы Al-W, Fe-W, оксида алюминия, а также вольфрамитов с измененным соотношением Fe/Mn –  $Mn_{0,9}Fe_{0,1}WO_4$  по реакциям (3) и (4):



Предположительно, образуется легкоплавкий алюминид вольфрама ( $Al_{12}W$ ), который расплавляется, образуя сферическую частицу. Далее происходит обеднение  $Al_{12}W$  по алюминию в результате его контакта с исходным вольфрамитом с довосстановлением Fe и W, а также образованием алюминида марганца  $Mn_{11}Al_{15}$  по реакциям (5) и (6):



Дальнейшее увеличение температуры выше 1200 °C способствует восстановлению металлов из гюбнерита  $Mn_{0,9}Fe_{0,1}WO_4$  алюминидом марганца с образованием практически чистого W (~ 98 масс. %),  $Al_2O_3$  и алюмошпинели  $MnAl_2O_4$ . Реакция взаимодействия может быть представлена в следующем виде:



Полученные данные о фазообразовании могут быть использованы для разработки научных основ алюминотермического восстановления металлов из вольфрамитов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

## Список литературы

- 1 Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1973. 608 с.
- 2 Хатьков В.Ю., Боярко Г.Ю. Современное состояние вольфрамовой промышленности России // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 2. С. 124-137.
- 3 Зайко В.П., Жучков В.И., Дробышевский П.А., Дробышевский В.А., Воронов Ю.И. *Технология вольфрамсодержащих ферросплавов*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 557 с.
- 4 Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. *Алюминотермия*. М.: *Металлургия*, 1978. 427 с.
- 5 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. *Теория и технология производства ферросплавов*. М.: *Металлургия*, 1988. 784 с.
- 6 Пикулин К.В., Селиванов Е.Н., Галкова Л.И., Гуляева Р.И. Особенности фазообразования и кинетика процесса спекания вольфрамитового концентрата с карбонатом натрия // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 9. С. 413-423.
- 7 Пашкеев К.Ю., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Судариков М.В., Тарасов П.А. Исследование алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2015. Т. 15. № 2. С. 13-19.
- 8 Головченко Н.Ю., Ксандропуло Г.И., Акназаров С.Х., Оразбаева Б., Саматова С.Б., Кубаева Д.А. Алюминотермический процесс получения ферровольфрама // *Горение и плазмохимия*. 2015. Т. 13. № 1. С. 22-31.
- 9 Головченко Н.Ю., Ксандропуло Г.И., Байракова О.С., Акназаров С.Х. Получение ферросплава из вольфрамитового концентрата под давлением // *Горение и плазмохимия*. 2011. Т. 9. № 2. С. 92-99.

- 10 Selivanov E.N., Pikulin K.V., Galkova L.I., Gulyaeva R.I. Kinetics and mechanism of natural wolframite interactions with sodium carbonate // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2019. V. 26. № 11. P. 1364-1371.
- 11 Itoh H., Komatsu R., Kitazte A. Study on the synthetic  $\text{FeWO}_4\text{-MnWO}_4$  series minerals // Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University. 2014. V. 64. № 2. P. 39-42.
- 12 Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А., Сергеева С.В., Пикулин К.В., Агафонов С.Н. Изучение фазовых превращений при металлотермическом восстановлении танталита // Металлург. 2022. № 2. С. 75-85.
- 13 Tonejc A. Phase transformations in Al-rich Al-W alloys rapidly quenched from the melt // Journal of Materials Science. 1972. V. 7. P. 1292-1298.

# SYNTHESIS OF HYBRID NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au NANOPARTICLES

*Nemkova D.I., Krolikov A.E., Pavlikov A.Y., Saikova S.V.*

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

In recent years, there has been a steady upward trend in oncological diseases all over the world. In this regard, an urgent task is the development of new methods for diagnosing and combating cancer [1].

In oncological diseases, it is important to detect and destroy a growing tumor in time. This requires a substance that can be easily controlled and which, once in the body, would be associated with cancer cells. Recently, nanoparticles (NP) have been increasingly used as such a means. Due to their small size, they can be incorporated into the tumor tissue, where the subsequent physical impact leads to localized heating and destruction of cancer cells, the so-called. hyperthermia. This process can be carried out under the influence of optical radiation (optical hyperthermia) or a high-frequency magnetic field (magnetic hyperthermia).

In the case of magnetic hyperthermia, the nanosized particles used must have magnetic properties, which makes it possible to control their movement in the body without contact using an external magnetic field. However, colloidal solutions of magnetic nanoparticles have a number of disadvantages: a tendency to rapid aggregation under physiological conditions, difficulty in surface functionalization, and toxicity. These problems can be partly solved by depositing an inert shell on the surface. As a result, the so-called. hybrid nanoparticles, biocompatible and stable, capable of controlled delivery to tumor tissue and subsequent destruction of cancer cells [2].

The aim of this work is to obtain core-shell magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles and characterize them by physical methods.

To achieve this goal, the following tasks were set:

- to determine the effect of reaction parameters and select the optimal conditions for the synthesis of nickel ferrite nanoparticles by alkaline and anion-exchange coprecipitation;
- obtain hybrid particles NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au of the core-shell type;
- to characterize all synthesized particles by physical methods.

In the course of the study by the DFE 27-4 method, regression equations were obtained and optimal conditions were found for the

synthesis of nickel ferrite nanoparticles by alkaline co-precipitation from iron (II), nickel (II); iron (III), nickel (II) and by the method of anion-exchange coprecipitation from iron (III), nickel (II). The obtained samples were characterized by a complex of physical methods. The results of the study indicate the formation of nickel ferrite nanoparticles with a size of about 20 nm.

In this work, the direct reduction method was used to cover magnetic nuclei with a gold shell.  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -methylmercaptobutyric acid (methionine) was used as a reducing agent, which can simultaneously act as a stabilizer.

With a single coating of all samples, the surface of the magnetic cores is incrustated with gold nuclei, which indicates that gold is deposited on the ferrite surface non-epitaxially.

Ferrites obtained by alkaline coprecipitation (F1, F2) are quite densely covered with gold nuclei: the coating density of both samples is  $60 \pm 10$  gold particles per ferrite particle, and the size of the nuclei is  $2 \pm 1$  nm. Thus, in alkaline deposition, the history of the sample does not affect the process of coating the ferrite with a gold shell.

The density of coating with gold clusters of ferrite obtained by F3 anion-exchange coprecipitation is higher -  $80 \pm 10$  nm per particle. The sizes of gold nuclei vary greatly: from 0.5 to 7 nm. In addition, the TEM data also indicate the formation of rather large particles of the core-shell type,  $260 \pm 70$  nm in size.

In order to build up the gold shell on ferrites F1, F2, the coating was repeated once more, replacing the original ferrite with inlaid magnetic cores. The second stage of gold deposition leads both to the growth of gold nuclei on the nickel ferrite surface (up to a size of  $5 \pm 1$  nm) and to the formation of a continuous gold shell. In this case, the particle diameter increases to 130-150 nm. Thus, the formation of hybrid particles depends on the method of synthesis of magnetic nuclei.

The resulting hybrid particles were studied by optical, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray phase analysis, and magnetic circular dichroism. The formation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au magnetic particles of the core-shell type has been proven. The size of the obtained particles -  $135 \pm 15$  nm and  $150 \pm 15$  (for nuclei F1, F2 obtained by alkaline precipitation) and  $260 \pm 60$  nm (for nuclei obtained by anion-exchange precipitation).

## List of literature

- 1 Malignant neoplasms in Russia in 2017 (morbidity and mortality): scientific. ed. / ed. Kaprina A.D., Starinsky V.V., Petrova G.V., Moscow: MNIOL im. P.A. Herzen, 2018.
- 2 Rudakovskaya P.G., Beloglazkina E.K., Mazhuga A.G., Klyachko T.V., Kabanov A.V., Zyk N.V. Synthesis of magnetite-gold nanoparticles having a core-shell structure. Bulletin of the Moscow University. Series 2: chemistry, 2015. V.56. Number 3. pp. 181-189.
- 3 Saykova, S. V., Pashkov G. L., Panteleeva M. V. Reaction-ion-exchange processes for the extraction of non-ferrous metals and the synthesis of dispersed materials: Monograph. Krasnoyarsk: SFU. 2018. 198 p.
- 4 Pashkov, G.L. Anion-exchange synthesis of cobalt (II) oxalate using an anion exchanger in C2O4 - form / G.L. Pashkov, S.V. Saykova, M.V. Panteleeva // Journal of the Siberian Federal University. Chemistry - 2009. - No. 2. - S. 150-155.

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$

*Немкова Д.И., Кроликов А.Е., Павликов А.Ю., Сайкова С.В.*

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

В последние годы во всём мире наблюдается устойчивая тенденция роста онкологических заболеваний. В связи с этим актуальной задачей является развитие новых методов диагностики и борьбы с раковой опухолью [1].

При онкологических заболеваниях важно вовремя обнаружить и уничтожить растущую опухоль. Для этого необходимо такое вещество, которым можно было бы легко управлять и которое, попав в организм, связывалось бы раковыми клетками. В последнее время в качестве такого средства все чаще пытаются использовать наночастицы (нч). Благодаря малым размерам возможно их инкорпорирование в опухолевую ткань, где последующее физическое воздействие приводит к локализованному нагреву и уничтожению раковых клеток, т.н. гипертермия. Данный процесс может осуществляться под действием оптического излучения (оптическая гипертермия) или высокочастотного магнитного поля (магнитная гипертермия).

В случае магнитной гипертермии используемые наноразмерные частицы должны обладать магнитными свойствами, что обеспечивает возможность бесконтактного управления их перемещением в организме с применением внешнего магнитного поля. Однако коллоидные растворы магнитных наночастиц имеют ряд недостатков: склонность к быстрой агрегации в физиологических условиях, трудность функционализации поверхности, токсичность. Эти проблемы частично могут быть решены путём осаждения на поверхности инертной оболочки. В результате образуются, т.н. гибридные наночастицы, биосовместимые и стабильные, способные к управляемой доставке в опухолевую ткань и последующему уничтожению раковых клеток [2].

Целью данной работы является получение магнитных наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$  типа ядро-оболочка и их характеристика физическими методами.

Для достижения обозначенной цели были поставлены следующие задачи:

- определить влияние реакционных параметров и подобрать оптимальные условия синтеза наночастиц феррита никеля методами щелочного и анионообменного соосаждения;

- получить гибридные частицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$  типа ядро-оболочка;
- провести характеризацию всех синтезированных частиц физическими методами.

В ходе исследования методом ДФЭ  $27^{\text{th}}$  получены уравнения регрессии и найдены оптимальные условия синтеза наночастиц феррита никеля методами щелочного соосаждения из железа (II), никеля (II); железа (III), никеля (II) и методом анионообменного соосаждения из железа (III), никеля (II). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физических методов. Результаты исследования свидетельствуют о формировании наночастиц феррита никеля размером около 20 нм.

В данной работе для покрытия магнитных ядер золотой оболочкой использовали метод прямого восстановления. В качестве восстановителя использовали  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -метилмеркаптомасляную кислоту (метионин), которая одновременно может выступать в качестве стабилизатора.

При однократном покрытии всех образцов наблюдается инкрустация поверхности магнитных ядер золотыми зародышами, что свидетельствует о том, что золото наносится на поверхность феррита неэпитаксиально.

Ферриты, полученные методом щелочного соосаждения (Ф1, Ф2), достаточно плотно покрыты зародышами золота: плотность покрытия обоих образцов составляет  $60 \pm 10$  частиц золота на частицу феррита, а размер зародышей -  $2 \pm 1$  нм. Таким образом, при щелочном осаждении история образца не влияет на процесс покрытия феррита золотой оболочкой.

Плотность покрытия золотыми кластерами феррита, полученного анионообменным соосаждением Ф3, выше –  $80 \pm 10$  нч на частицу. Размеры золотых зародышей при этом сильно различаются: от 0,5 до 7 нм. Кроме того, данные ПЭМ свидетельствуют и о формировании довольно крупных размером  $260 \pm 70$  нм частиц типа ядро-оболочка.

С целью наращивания золотой оболочки на ферритах Ф1, Ф2 покрытие повторяли еще раз, заменяя исходный феррит инкрустированными магнитными ядрами. Вторая стадия осаждения золота приводит как к росту золотых зародышей на поверхности феррита никеля (до размера  $5 \pm 1$  нм), так и формиро-

ванию сплошной золотой оболочки. При этом диаметр частиц увеличивается до 130-150 нм. Таким образом, формирование гибридных частиц зависит от метода синтеза магнитных ядер.

Полученные гибридные частицы были исследованы методами оптической, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, магнитного кругового дихроизма. Доказано формирование магнит-

ных частиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$  типа ядро-оболочка. Размер полученных частиц –  $135\pm 15$  нм и  $150\pm 15$  (для ядер Ф1, Ф2, полученных щелочным осаждением) и  $260\pm 60$  нм (для ядер, полученных анионообменным осаждением).

### Список литературы

- 1 Злокачественные новообразования в России в 2017 году (заболеваемость и смертность): науч. изд. / ред. Каприна А.Д., Старинский В.В., Петрова Г.В, Москва: МНИОИ им. П.А. Герцена, 2018.
- 2 Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Клячко Т.В., Кабанов А.В., Зык Н.В. Синтез наночастиц магнетит-золото, имеющих структуру типа ядро-оболочка // Вестник московского университета. Серия 2: химия, 2015. Т.56. №3. С. 181-189.
- 3 Сайкова, С. В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов: Монография. Красноярск: СФУ. 2018. 198 с.
- 4 Пашков, Г.Л. Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в  $\text{C}_2\text{O}_4$  – форме / Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия - 2009. - №2. - С. 150-155.

# ADVANCES IN THE FIELD OF FUNCTIONAL COATINGS OBTAINED BY THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD

*Kholkin A.I.<sup>1</sup>, Patrusheva T.N.<sup>2</sup>, Hrapko N.N.<sup>2</sup>, Belousov A.L.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Kurnakov Institute), Moscow

<sup>2</sup>Baltic State Technical University «VOENMEH» named after D.F. Ustinov, St. Petersburg

<sup>3</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk

The solution-based synthesis of metal oxides has attracted a lot of attention due to low cost, high productivity, and effective control of chemical composition. In addition, the easy customization of the physical and chemical properties of functional materials results in versatility that allows them to be used in a variety of applications. Particularly for large-area electronics, the study of critical components, thin-film transistors and their key materials, such as semiconductors, dielectrics, conductors, opens up huge opportunities for creating next-generation devices.

Oxide materials have outstanding properties such as high optical transparency, chemical and thermal stability, and mechanical strength.

To obtain thin films of functional materials, microelectronic methods such as magnetron sputtering, laser ablation, and chemical vapor deposition are commonly used, which are energy-intensive and require the use of high vacuum. Evaporation of oxide targets requires high temperatures. Therefore, it is difficult to obtain complex oxide, for example, ferroelectric films by traditional methods.

Chemical solution deposition (CSD) has become a mature technology for the production of functional oxide thin films due to a number of advantages, such as the absence of the need to use vacuum systems, the possibility of depositing films on large surfaces, softening the synthesis regimes, and increasing the uniformity of the resulting oxide materials. The stoichiometry of complex oxides, and hence the composition of the resulting layer, can be directly controlled by mixing certain amounts of prepared solutions.

Chemical deposition of films from solutions has now become topical due to the possibility of applying thin coatings on large surfaces, as well as surfaces of complex shapes. In the modern world, thin films have gone beyond the limits of microelectronics and are in great demand for coating various parts, turbines, and aviation, automotive, medical equipment, construction industry and other areas. In addition, solution technologies provide the high homogeneity of the complex oxide materials obtained

and a decrease in the temperature and time parameters of synthesis.

The properties of thin films of complex oxide materials are strongly dependent on their structure (grain size, degree of porosity, interfaces), which are determined by the method of their preparation and synthesis conditions. Different conditions and methods of synthesis lead to obtaining ambiguous properties of functional materials. In addition, the presence of impurities significantly affects the properties of materials. Possessing a number of significant advantages over other methods, the extraction pyrolytic method uses metal extracts as precursors of oxide functional materials [1].

The main advantages of the extraction-pyrolytic method are the possibility of obtaining homogeneous intermediate and final products, ease of instrumentation, versatility both for obtaining products of various compositions and various materials - ceramics, fine powders, films with different electrical properties. Complete mixing of the components in the mixture of extracts contributes to the production of homogeneous or homogeneous mixtures of products and provides ease of regulation of the ratios of components in solution and the introduction of doping elements. Methods for obtaining films from extracts are carried out in the environment without the use of vacuum and, at the same time, use the processes of self-organization and structure formation, which is important for creating oriented structures in micro- and nanoelectronics.

Extraction-pyrolytic method (EPM) obtaining oxide materials in the form of homogeneous fine powders, thin films, composite materials and powders, obtaining the purity and homogeneity of complex oxide materials and prospects for various applications. The extraction-pyrolytic method was used to obtain high-temperature superconductors, magnetic materials, ferroelectric materials, materials for lithium current sources, tin dioxide for gas sensors.

Vacuum-free production of films significantly reduces the cost of material and energy resources. In this case, solution methods



lead to the formation of nanostructured materials and provide the possibility of controlling the grain size in the resulting films by varying the synthesis modes.

Distinctive features of thin films deposited from a solution are the homogeneity of the phase and granulometric compositions, as well as the presence of a predominant orientation of crystallites, which has a significant effect on the quality and properties of microelectronic elements. For example,  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  films were obtained by chemical deposition from solutions. The amorphous layers obtained by heat treatment after deposition had a preferential [100] orientation and a narrow particle size distribution. By pneumatic spraying of a solution of organic metal salts onto heated substrates, polycrystalline films are obtained with the preferred orientation of the "c" axis of the grains perpendicular to the surface of the substrate.

Consider the processes of manufacturing films by solution methods. Film fabrication usually begins with solution synthesis in a chemistry lab. The main precursors are solutions of inorganic metal salts, carboxylates or other organic extractants. The coating solution is then applied in several ways. Dip coating and spin coating in various modifications are the most commonly used techniques. Spray coating and more recently ink-jet printing are more sophisticated techniques that allow a uniform or structured coating to be applied with reduced material consumption. Subsequently, the wet deposited film is dried, pyrolyzed and crystallized after annealing for further densification or microstructure manipulation. Typically, hot plates are used for this conversion process in combination with a conventional oven or rapid thermal annealing (RTA) ovens. In special cases, for example, for thermally sensitive substrates, it is possible to use lasers for annealing [2]. The process can be monitored at various stages using a range of analytical methods: X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (scanning - SEM and transmission - TEM) to characterize the phase composition and morphology of pyrolyzed and crystallized films.

Transparent conductive films are in great demand in modern electronics, technology, automotive industry and construction. Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) is now the most widely used. ITO films have high light transmittance in the visible region of the spectrum, good electrical conductivity, hardness and chemical inertness. At present, ITO films are mainly used as electrodes for LCD displays and touch panels in electronic devices. They can be widely used in the construction and automotive

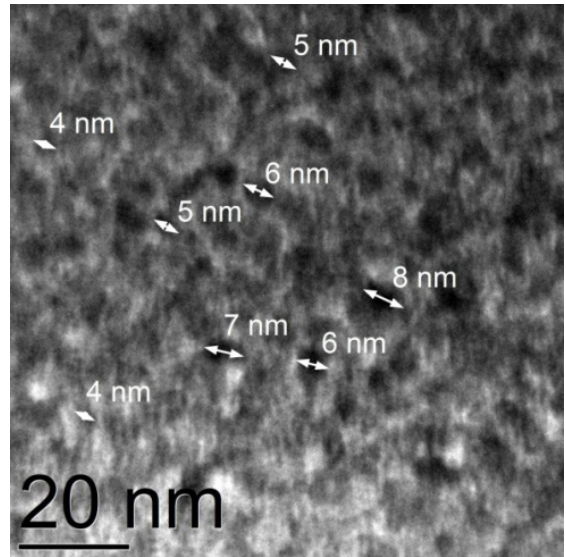


Figure 1 – Transmission electron microscopy of ITO film

industries, provided they are obtained by a large-scale, low-cost method. The ITO film reflects infrared rays, which makes it possible to use it as a heat-shielding coating on window panes [3]. Conductive coatings on transparent materials, providing visual access, protect against electrostatic charges [2], reduce electromagnetic interference, and also prevent the emission of electromagnetic waves from the instrument case or preventing their entry into the case.

The extraction-pyrolytic method was used to obtain high-purity  $\text{In}_9\text{SnO}_x$  (ITO) nanostructured films of a given stoichiometry on a  $\text{Zr}_{9.3}\text{Y}_{0.3}\text{O}_x$  (YZO) sublayer from inexpensive starting materials [9]. To obtain ITO films, metal extracts In, Sn were mixed in the required stoichiometry  $\text{In}:\text{Sn}=9:1$  and deposited on cleaned glass substrates by rolling. The processes of thermal decomposition of extracts occur in a narrow temperature range of 400-450°C. Conductive ITO films require annealing at 550°C or layer-by-layer heat treatment at this elevated temperature.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to study ITO films obtained by the extraction-pyrolytic method and commercial ITO films obtained by vacuum magnetron sputtering of the target. XPS showed that the films are almost identical. It has been established by XPEM that the films obtained by the extraction-pyrolytic method are characterized by a lower content of impurity elements, including carbon. From the data of transmission electron microscopy (Figure 1) and

the electron diffraction pattern, the average size of crystal grains is  $6 \pm 2$  nm.

It is expedient to use transparent oxide conductive films for optical applications; therefore, one of the main characteristics of such films is the optical transmittance. Optical transmission spectra of ITO films obtained by the EP method, on glass and quartz in the visible wavelength range. Studies of a series of samples showed that in the visible region of the spectrum, the transmission of the films is 90–95% [4–6].

The developed method can be used for coating large surfaces. The ITO films obtained by the extraction-pyrolytic method were used as electrodes for Graetzel solar cells and electrochromic glasses.

Photovoltaic cells, such as oxide cells sensitized with organic or organometallic dyes - Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) [7], are of the greatest interest due to the fact that they have a low cost and their production does not require high temperatures, deep vacuum and high-purity semiconductors. DSSC is a film electrochemical system in which transparent conductive films of indium tin oxide (ITO) or fluorinated tin oxide (FTO) are deposited on glass as electrodes; one of which is further coated with a photoactive layer of titanium dioxide impregnated with a dye and an electrolyte to transfer carriers to the platinum-catalyzed ITO counter-electrode. The gap between the electrodes is filled with electrolyte.

Solar cells were formed by connecting a photoanode impregnated with a dye and counter electrodes deposited on glass with an electrolyte interlayer (polyethylene glycol with the addition of solutions,  $KJ$  and  $J_2$ ,  $LiClO_4$ ) (Figure 2).

The extraction-pyrolytic method makes it possible to control the grain size of the oxide material by varying the concentration of the extract solution [8]. The multilayer structure of the photoanode was formed by the extraction-

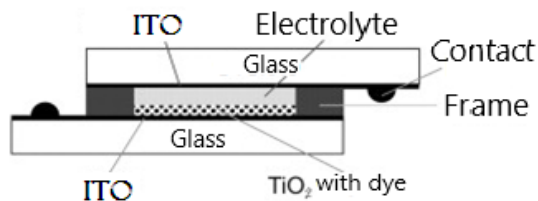


Figure 2 – Construction of dye-sensitized solar cells

pyrolytic method by successive deposition of a compact layer of a dilute extract solution, a mesoporous layer of a more concentrated extract solution, and a scattering layer of a  $TiO_2$  suspension and a paste of nanoparticles obtained by pyrolysis of the titanium extract. Tests of the photoanode as part of a solar cell showed its increased efficiency compared to single- and double-layer analogs [9].

Electrochromic glasses have a similar design, in which a film of an electrochromic material, such as nickel oxide, is deposited on one of the conductive electrodes. An electrochromic device was fabricated by the extraction-pyrolytic method, in which a nickel oxide film passes from the reduced state of  $NiOOH$  to oxidized  $Ni(OH)_2$ , with a color transition from dark to transparent. The resulting  $NiO$  film on transparent conductive glass, connected to the counter electrode in the presence of a quasi-solid electrolyte, withstood more than 500 bleaching-coloring cycles without changing the color intensity [10, 11]. EC-glass currently has a high cost. To reduce the cost of EC-devices, it is advisable to use a low-cost technology for their production. The extraction-pyrolytic method makes it possible to deposit films on large-scale surfaces. In this case, automated equipment of the paint and varnish industry, including automatic robots and infrared ovens with quartz lamps, can be used.

## References

- 1 Kholkin A.I., Patrusheva T.N. Extraction-pyrolysis method for production of functional oxide materials // *Himicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology)*. 2018. Vol. 19. N 13. P. 596-602.
- 2 Baldus O, Waser R Experimental and numerical investigations of heat transport and crystallization kinetics in laser-induced modification of barium strontium titanate thin films // *Appl Phys A*. 2005. Vol. 80. P. 1553–1562.
- 3 Snezhko N. Yu., Belousov A. L., Ryzhenkov A. V., Patrusheva T. N., Mikhlin Yu. L., Zharkov S. M., and Kholkin A. I. Indium–Tin Oxide Films Obtained by Extraction Pyrolysis // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 49. N 5. P. 721-725.
- 4 Patrusheva T.N., Vinogradov S.A., Makhnovskaya N.V., Romanchenko A.N., Kolovsky Yu.V., Shelovanova G.N., Kholkin A.I. Conductive transparent oxide films produced by the extraction-pyrolytic method // *Himicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology)*. 2007. Vol. 8. N 5. P. 197 – 200.
- 5 Patrusheva T.N., Belousov A.L., Snezhko N.Yu., Kholkin A.I. Energy-saving and electrochromic glass produced by the extraction-pyrolytic method // *International Conference-School on Chemical Technology. Volgograd*. 2016. Vol. 3. P. 321-323.

- 6 Patrusheva T. N., Snezhko N. Yu., Belousov A. L., Ryzhenkov A. V., Mikhlin Yu. L., Kirik S. D., Bondarenko G. N., Zharkov S. M. and Romanov A. A. Transparent Conductive ITO Coatings obtained by pyrolysis of metal extracts // *Journal of Applied Chemical Science International*. 2015. Vol. 3. N 1. P. 21-28.
- 7 Gratzel, M. US. Patent 4927721 , U.S. Patent 5084365) 1991. EPFL, Lausanne, Switzerland.
- 8 Patrusheva T.N., Fedyaev V.A., Kirik S.D., Rudenko R.Yu., Kholkin A.I. Coating of titanium dioxide by the extraction-pyrolytic method // *Himicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology)*. 2016. Vol. 17. N 11. P. 482-486.
- 9 Ryzhenkov A. V., Patrusheva T. N. From cell to modular structure of oxide dye-sensitized photoelectrochemical cells // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2013. Vol.6. N 3. P. 344-361.
- 10 Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A., Ivanenko A.A., Kirik S.D., Kholkin A.I. Films of amorphous and crystalline nickel oxide, produced by extraction-pyrolytic method for electrochromic cells // *Himicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology)*. 2019. Vol. 20 N 5. P. 215-221.
- 11 T. N. Patrusheva, A. L. Belousov, N. Yu. Snezhko, Electrochromic glass from solutions of metal extracts // *Journal of Applied Chemical Science International*. 2015. Vol. 3. N 4. P. 145-150.

# ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Холькин А.И.<sup>1</sup>, Патрушева Т.Н.<sup>2</sup>, Храпко Н.Н.<sup>2</sup>, Белоусов А.Л.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва

<sup>2</sup>Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ», г. Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

Синтез оксидов металлов на основе растворов привлекает большое внимание из-за низкой стоимости, высокой производительности и эффективного контроля химического состава. Кроме того, легкая настройка физических и химических свойств функциональных материалов приводит к многофункциональности, которая позволяет применять их в различных областях. В частности, для электроники больших площадей исследование важнейших компонентов, тонкопленочных транзисторов и их ключевых материалов, например, полупроводников, диэлектриков, проводников, открывает огромные возможности для создания устройств следующего поколения.

Оксидные материалы обладают выдающимися свойствами, такими как высокая оптическая прозрачность, химическая и термическая стабильность, а также механическая прочность.

Для получения тонких пленок функциональных материалов обычно используются методы микроэлектроники, такие как магнетронное напыление, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы, которые являются энергозатратными, требующими использования высокого вакуума. Испарение оксидных мишеней требует высоких температур. Поэтому получение сложнооксидных, например, сегнетоэлектрических пленок, традиционными методами затруднено.

Химическое осаждение растворов (chemical solution deposition CSD) стало зрелой технологией для изготовления функциональных оксидных тонких пленок благодаря целому ряду преимуществ, таких как отсутствие необходимости использования вакуумных систем, возможность нанесения пленок на большие поверхности, смягчение режимов синтеза и повышение однородности получаемых оксидных материалов. Стехиометрию сложных оксидов и, следовательно, состав получаемого слоя можно напрямую регулировать, смешивая определенные количества приготовленных растворов.

Химическое осаждение пленок из растворов в настоящее время приобрело актуальность благодаря возможности наносить

тонкие покрытия на большие поверхности, а также поверхности сложных форм. В современном мире тонкие пленки вышли за пределы микроэлектроники и широко востребованы для покрытия различных деталей, турбин, а авиации, автомобилестроении, медицинской технике, строительной индустрии и других областях. Кроме того, растворные технологии обеспечивают высокую однородность получаемых сложнооксидных материалов и снижение температурных и временных параметров синтеза.

Свойства тонких пленок сложнооксидных материалов находятся в сильной зависимости от их структуры (размера зерен, степени пористости, границ раздела), которые определяются методом их получения и условиями синтеза. Различные условия и методы синтеза приводят к получению неоднозначных свойств функциональных материалов. Кроме того, присутствие примесей значительно влияет на свойства материалов. Обладая рядом существенных преимуществ перед другими методами, экстракционно-пиролитический метод использует экстракты металлов в качестве прекурсоров оксидных функциональных материалов [1].

Основными достоинствами экстракционно-пиролитического метода являются возможность получения однородных промежуточных и конечных продуктов, простота аппаратного оформления, универсальность как для получения продуктов разнообразного состава, так и различных материалов – керамики, высокодисперсных порошков, пленок с различными электрофизическими свойствами. Полное смешение компонентов в смеси экстрактов способствует получению однородных или однородных смесей продуктов и обеспечивает легкость регулирования соотношений компонентов в растворе и введения допирующих элементов. Методы получения пленок из экстрактов осуществляются в окружающей среде без использования вакуума и в то же время используют процессы самоорганизации и структурообразования, что важно для создания ориентированных структур в микро- и наноэлектронике.

Экстракционно-пиролитический метод (ЭПМ) получения оксидных функциональных материалов в виде гомогенных тонкодисперсных порошков, тонких пленок, композиционных материалов и металлических порошков обеспечивает чистоту и гомогенность сложнооксидных функциональных материалов и перспективен для различных применений. Экстракционно-пиролитический метод был использован для получения высокотемпературных сверхпроводников, магнитных материалов, сегнетоэлектриков различного состава, активных материалов для литиевых источников тока, диоксида олова для газовых сенсоров.

Безвакуумное получение пленок значительно снижает затраты материальных и энергетических ресурсов. При этом растворные методы приводят к формированию наноструктурных материалов и обеспечивают возможность регулирования размеров зерен в получаемых пленках при варьировании режимов синтеза.

Отличительными особенностями тонких пленок, нанесенных из раствора, является гомогенность фазового и гранулометрического составов, а также наличие преимущественной ориентации кристаллитов, что оказывает значительное влияние на качество и свойства элементов микроэлектроники. Например, пленки  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ ,  $PbTiO_3$  получали химическим нанесением из растворов. Полученные термообработкой после осаждения аморфные слои имели преимущественную ориентацию [100] и узкое распределение частиц по размерам. Пневматическим распылением раствора органических солей металлов на нагретые подложки получают поликристаллические пленки с предпочтительной ориентацией оси «с» зерен перпендикулярно поверхности подложки.

Рассмотрим процессы изготовления пленок растворными методами. Изготовление пленки обычно начинается с синтеза раствора в химической лаборатории. Основными прекурсорами являются растворы неорганических солей металлов, карбоксилаты или другие органические экстрагенты. Затем раствор для покрытия наносится несколькими способами. Покрытие методом погружения (Dip coating) и вращения (Spin coating) в различных модификациях являются наиболее часто применяемыми техниками. Осаждение аэрозоля (часто обозначаемое как покрытие распылением (Spray coating) и, в последнее время, струйная печать (ink-jet printing) – это более сложные методы, позволяющие нанести однородное или структурированное покрытие с пониженным расходом материала.

Впоследствии влажная нанесенная пленка сушится, пиролизируется и кристаллизуется после отжига для дальнейшего уплотнения или манипуляции с микроструктурой. Обычно для этого процесса преобразования используются горячие плиты в сочетании с обычной печью или печи быстрого термического отжига (RTA). В особых случаях, например, для термочувствительных подложек, возможно использование лазеров для отжига [2]. Процесс можно отслеживать на различных этапах с использованием ряда аналитических методов: рентгеновская дифракция (XRD) и электронная микроскопия (сканирующая - SEM и просвечивающая - TEM) для характеристики фазового состава и морфологии пиролитизованных и кристаллизированных пленок.

Прозрачные проводящие пленки широко востребованы в современной электронике, технике, автомобильной промышленности и в строительстве. Сейчас наиболее широко используется Sn-легированный  $In_2O_3$  (ITO). ITO пленки обладают высоким коэффициентом пропускания света в видимой области спектра, хорошей электрической проводимостью, твердостью и химической инертностью. В настоящее время ITO пленки используются в основном в качестве электродов ЖК-дисплеев и сенсорных панелей электронных устройств. Они могут найти широкое применение в строительной и автомобильной индустрии при условии их получения масштабным малозатратным методом. Пленка ITO отражает инфракрасные лучи, что даёт возможность использовать её в качестве теплозащитного покрытия на оконных стеклах [3]. Проводящие покрытия на прозрачных материалах, обеспечивая визуальный доступ, защищают от электростатических зарядов [2], уменьшают электромагнитные помехи, а также предотвращают излучение электромагнитных волн из корпуса приборов или предотвращая их попадание в корпус.

Для получения наноструктурных пленок высокой чистоты  $In_9SnO_x$  (ITO) заданной стехиометрии на подслое  $Zr_{9,3}Y_{0,3}O_x$  (YZO) из недорогих исходных веществ использован экстракционно-пиролитический метод [9]. Для получения ITO пленок экстракты металлов In, Sn смешивали в необходимой стехиометрии In:Sn=9:1 и наносили на очищенные стеклянные подложки методом накатывания. Процессы термического разложения экстрактов происходят в узкой области температур 400-450 °С. Для получения проводящих ITO пленок требуется отжиг при 550 °С либо послойная термическая обработка при этой повышенной температуре.

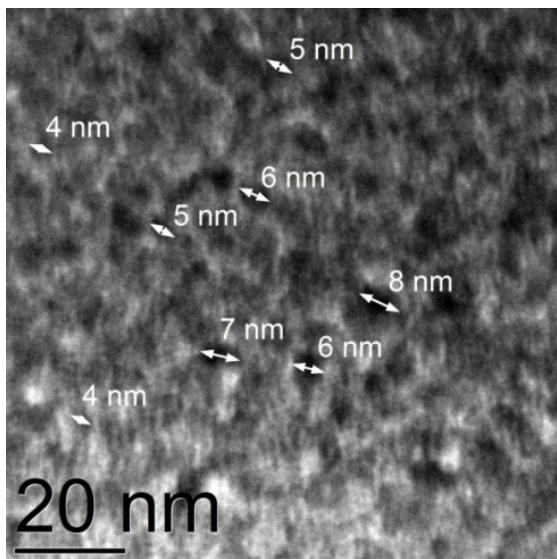


Рисунок 1. - Просвечивающая электронная микроскопия ITO пленки

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы пленки ITO, полученные экстракционно-пиролитическим методом и коммерческие пленки ITO, полученные вакуумным магнетронным распылением мишени. РФЭС показало, что пленки практически идентичны. Методом РФЭМ установлено, что пленки, полученные экстракционно-пиролитическим методом, характеризуются меньшим содержанием примесных элементов, в том числе углерода. Из данных просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1) и картины дифракции электронов средний размер кристаллических зерен составляет  $6 \pm 2$  нм.

Прозрачные оксидные проводящие пленки целесообразно использовать для оптических приложений, поэтому одной из основных характеристик таких пленок является коэффициент оптического пропускания. Спектры оптического пропускания пленок ITO, полученных ЭП-методом, на стекле и кварце в видимом диапазоне длин волн. Исследования серии образцов показали, что в видимой области спектра пропускание пленок составляет 90–95 % [4–6].

Разработанный метод может быть использован для нанесения покрытий на большие поверхности. Полученные экстракционно-пиролитическим методом пленки ITO были использованы в качестве электродов для солнечных элементов Гретцеля и электрохромных стекол.

Фотовольтаические элементы, такие как оксидные элементы, сенсibilизирован-

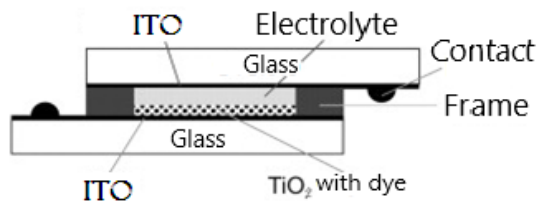


Рисунок 2. - Конструкция сенсibilизированных красителем солнечных ячеек

ные органическими или металлоорганическими красителями – Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) [7], представляют наибольший интерес в связи с тем, что обладают низкой себестоимостью и их производство не требует высоких температур, глубокого вакуума и высокочистых полупроводников. DSSC представляют собой пленочную электрохимическую систему, в которой прозрачные проводящие пленки оксида индия-олова (ITO – indium-tin-oxide) или фторированного оксида олова (FTO – fluorine-tin-oxide) нанесены на стекло в качестве электродов, на одном из которых далее нанесен фотоактивный слой диоксида титана, пропитанный красителем и электролитом для передачи носителей на контр-электрод ITO, катализируемый платиной. Разрыв между электродами заполнен электролитом.

Солнечные ячейки были сформированы посредством соединения фотоанода, пропитанного красителем и контр-электродов, нанесенных на стекло с прослойкой электролита (полиэтиленгликоль с добавлением растворов, KJ и J2, LiClO<sub>4</sub>) (рисунок 2).

Экстракционно-пиролитический метод позволяет регулировать размер зерна оксидного материала благодаря варьированию концентрации раствора экстракта [8]. Экстракционно-пиролитическим методом сформирована многослойная структура фотоанода последовательным нанесением компактного слоя из разбавленного раствора экстракта, мезапористого слоя из более концентрированного раствора экстракта и рассеивающего слоя из суспензии TiO<sub>2</sub> и пасты из наночастиц, полученных пиролизом экстракта титана. Испытания фотоанода в составе солнечной ячейки показали его повышенную эффективность по сравнению с одно- и двухслойными аналогами [9].

Аналогичную конструкцию имеют электрохромные стекла, в которых на один из проводящих электродов нанесена пленка электрохромного материала, например, оксида никеля. Экстракционно-пиролитическим методом

изготовлено электрохромное устройство, в котором пленка оксида никеля переходит из восстановленного состояния NiOOH в окисленное Ni(OH)<sub>2</sub>, с переходом цвета с темного на прозрачный. Полученная пленка NiO на прозрачном проводящем стекле, соединенная с контрэлектродом в присутствии квазитвердого электролита выдерживала более 500 циклов обесцвечивание-окрашивание, не меняя интенсивности цвета [10,11]. ЭХ-стекло в настоящее время имеет высокую стоимость. Для снижения стоимости ЭХ-устройств целесообразно использование малозатратной технологии их производства. Экстракционно-

пиролитический метод позволяет наносить пленки на масштабные поверхности. При этом может быть использовано автоматизированное оборудование лакокрасочной промышленности, в том числе роботы-автоматы и ИК-печи с кварцевыми лампами.

### Список используемых источников

- 1 Холькин А. И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов // Химическая технология. - 2018, Т. 19, № 13. - С. 596-602.
- 2 Baldus O, Waser R Experimental and numerical investigations of heat transport and crystallization kinetics in laser-induced modification of barium strontium titanate thin films // Appl Phys A. - 2005. 80:1553–1562.
- 3 N. Yu. Snezhko, A. L. Belousov, A. V. Ryzhenkov, T. N. Patrusheva, Yu. L. Mikhlin, S. M. Zharkov, and A. I. Khol'kin Indium–Tin Oxide Films Obtained by Extraction Pyrolysis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015, Vol. 49, No. 5. - P. 721-725.
- 4 Т.Н. Патрушева, С.А. Виноградов, Н.В. Махновская, А.Н. Романченко, Ю.В. Коловский, Г.Н. Шелованова, А.И. Холькин Проводящие прозрачные оксидные пленки, полученные экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология. – 2007, № 5. - С. 197 – 200.
- 5 Патрушева Т.Н., Белоусов А.Л., Снежко Н.Ю., Холькин А.И. Энергосберегающее и электрохромное стекло, полученное экстракционно-пиролитическим методом // Международная конференция-школа по химической технологии. Волгоград. 16-20 мая 2016. - Т. 3. - С.321-323.
- 6 T. N. Patrusheva, N. Yu. Snezhko, A. L. Belousov, A. V. Ryzhenkov, Yu. L. Mikhlin, S. D. Kirik, G. N. Bondarenko, S. M. Zharkov AND A. A. Romanov Transparent Conductive ITO Coatings obtained by by pyrolysis of metal extracts // Journal of Applied Chemical Science International. – 2015, Volume 3 [Issue 1]. - Page 21-28.
- 7 Gratzel, M. US. Patent 4927721, U.S. Patent 5084365) 1991. EPFL, Лозанна, Швейцария
- 8 Патрушева Т.Н., Федяев В.А., Кирик С.Д., Руденко Р.Ю., Холькин А.И. Нанесение покрытий диоксида титана экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология. – 2016, № 11. - С. 482-486.
- 9 Рыженков А. В., Патрушева Т. Н., Попов А. В., Маглинец Н. В. От ячейки к модульной структуре оксидных фотоэлектрохимических элементов, сенсibilизированных красителем // Современные проблемы радиоэлектроники. Красноярск: СФУ, 2010. - С. 256–261.
- 10 А. Л. Белоусов, Т. Н. Патрушева, А. А. Карачаров; А. А. Иваненко, С. Д. Кирик, А. И. Холькин. Пленки аморфного и кристаллического оксида никеля, полученные экстракционно-пиролитическим методом для электрохромных ячеек // Химическая технология. – 2019, №5. - С. 215-221.
- 11 T. N. Patrusheva, A. L. Belousov, N. Yu. Snezhko, Electrochromic glass from solutions of metal extracts // Journal of Applied Chemical Science International. – 2015, 3(4). - P 145-150.

# STUDY OF THE POSSIBILITY OF DECOMPOSITION OF TUNGSTEN MINERAL RAW WITH A MIXTURE OF AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE AND AMMONIUM SULFATE

*Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E.*

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

All known methods of processing tungsten concentrates can be divided into three groups: alkaline opening using soda, caustic soda and other alkaline reagents and obtaining solutions by leaching of sintered solutions, from which tungstic acid is precipitated after purification from impurities; acid decomposition with concentrated mineral acids when heated with the release of tungstic acid; chlorination of concentrates to obtain a condensate of volatile tungsten halides and oxyhalides, the hydrolytic decomposition of which produces tungstic acid. Depending on the mineralogical composition of the concentrate, one or another variant of opening is chosen. All of the above methods are characterized either by a high degree of environmental load (pollution with harmful emissions in the case of using concentrated mineral acids or soda concentrates, caustic soda, and other alkaline reagents) or require complex expensive hardware design [1–4].

Some of these shortcomings in the processing of mineral raw materials are devoid of fluoride technologies. Highly effective fluoride technologies have also found application in the processing of tungsten concentrates: in industrial practice, tungsten hexafluoride has long been produced, a hydrodifluoride method for processing scheelite has been developed, etc. [5]. Previously, we studied the interaction of wolframite concentrate with ammonium bifluoride [6] and found that the fluorination of wolframite with ammonium hydrodifluoride makes it possible to destroy the crystal lattice of minerals, including silicate ones, by breaking the Si-O bonds, and convert the metals included in its composition into complex ammonium fluoride salts, which are then separated due to differences in chemical behavior during ammonia hydrolysis.

However, it should be taken into account that during the leaching of fluorinated tungsten concentrates, the impurities present in them (mainly iron, silicon) also pass into solution together with tungsten in the form of ammonium fluorine complexes, which makes it difficult to obtain pure tungsten products. On the other hand, during fluorination of tungsten-containing mineral raw materials

with ammonium hydrofluoride, sparingly soluble fluorides of some elements (calcium, magnesium and rare earth elements) can be formed, which cannot be removed by aqueous leaching. For example, fluorite  $\text{CaF}_2$  is not only practically insoluble in water, but also sparingly soluble in nitric acid solutions. At the same time, as we showed earlier [7], poorly soluble fluorides can be converted into more soluble sulfates by solid-phase interaction with ammonium sulfate.

This report presents the results of a study of the possibility of using a mixture of ammonium hydrofluoride and ammonium sulfate for low-temperature decomposition of tungsten concentrates with the extraction of tungsten from mineral raw materials and its isolation in the form of a commercial product of tungsten oxide  $\text{WO}_3$ .

A thermogravimetric study (figure) showed that heating a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  is accompanied by thermal decomposition in the temperature range of 125–430°C and almost complete transition of the products into the gas phase. X-ray phase analysis of the phases isolated at different temperatures showed that the first endothermic effect in the given thermogram refers to the melting of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $T_{\text{melt}}=126.2^\circ\text{C}$ ). With further heating of the mixture, a weight loss is observed, which in the temperature range of 126–200°C is initially due to a slight evaporation of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , and then above 200°C, decomposition of ammonium sulfate occurs with the release of ammonia  $\text{NH}_3$  and the formation of ammonium hydrosulfate  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . The product isolated at 220°C, according to X-ray phase analysis, was a mixture of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , and  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . In the temperature range of 220–280°C, there are two endothermic effects that overlap each other: boiling of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $T_{\text{boil}} = 238^\circ\text{C}$ ), accompanied by decomposition into  $\text{NH}_3$  and  $\text{HF}$ , and melting of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ( $T_{\text{melt}} = 251^\circ\text{C}$ ). A further increase in temperature is accompanied by two endothermic effects occurring at a maximum rate at 330 and 425°C, and due to the stepwise decomposition of ammonium hydrosulfate  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  into sulfuric anhydride, ammonia and water.



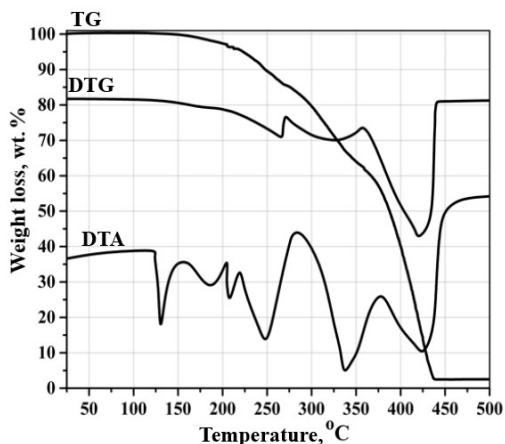
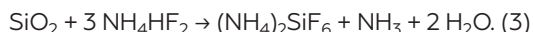
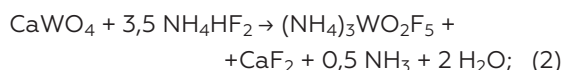
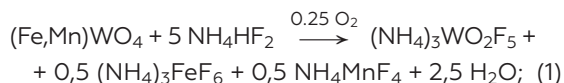


Figure – Thermogravimetric curves of a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Thus, based on the data of thermogravimetric analysis of a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , it can be assumed that during the treatment of tungsten-containing mineral raw materials when heated with a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate, first in the temperature range up to  $200^\circ\text{C}$  in the  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  melt, the process of fluorination of the main components of wolframite and scheelite concentrates and quartz impurities according to the following schemes:

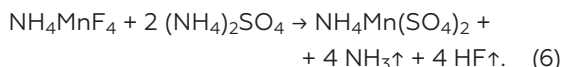
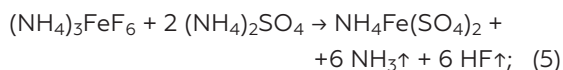
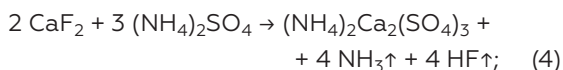


Further, taking into account the decomposition of ammonium hydrosulfate  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  in the temperature range of  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  into sulfuric anhydride, ammonia and water, we can assume the processes of conversion of fluorides into sulfates.

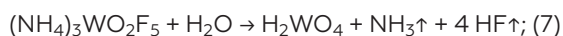
The scheelite concentrate KSHT-1 and the mineral wolframite selected manually from the ore tungsten raw material of the Lermontovskoe deposit (Primorsky Territory) were chosen as objects for the study. The scheelite concentrate, according to X-ray phase analysis, is represented by scheelite  $\text{CaWO}_4$  with an admixture of hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . X-ray fluorescence analysis showed the presence of the following main elements (wt %): W (68.94); Ca (12.91); Fe (6.04); Si (5.83); S (4.52); P(0.87). Ammonium difluoride

$\text{NH}_4\text{HF}_2$  grade "chemically pure" was used as reagents for opening the studied mineral raw materials. and ammonium sulfate  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  grade "chemically pure".

The treatment of tungsten mineral raw materials with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  was carried out at a slow ( $\sim 2$  deg/min) temperature rise to  $330\text{--}420^\circ\text{C}$ , followed by leaching of the interaction product with water, separation and washing of the precipitate, which is tungstic acid  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . The study showed that in the process of interaction of tungsten-containing mineral raw materials with a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate, first at temperatures up to  $200^\circ\text{C}$ , fluorination of the components included in the concentrate, such as calcium, tungsten, iron, manganese, silicon, occurs with the formation of compounds given in equations 1-3. A further increase in temperature is accompanied by the decomposition of ammonium sulfate  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  with the formation of ammonium acid sulfates  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , which lead to the conversion of the resulting calcium, iron and manganese fluorides into sulfates according to the following schemes:



The ammonium fluorine complex of tungsten, according to X-ray phase analysis, at this stage passes into tungstic acid and then into tungsten oxide  $\text{WO}_3$ :



It should be noted that at this stage, ammonium fluorides, which are released according to equations (4)-(7), pass into sublimation, which can be collected and subsequently used in circulation, and sublimates ammonium hexafluorosilicate  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ( $T_{\text{sub}}=319^\circ\text{C}$ ), which, as the study showed, under these conditions does not react with  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Thus, as a result of the interaction of fluorinated  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  components of tungsten-containing mineral raw materials with ammonium sulfate in the temperature range of  $350\text{--}420^\circ\text{C}$ , more water-soluble compounds are formed, in particular, instead of poorly soluble calcium and magnesium fluorides, more soluble sulfates of these metals are formed.

**Table – The results of the elemental analysis of phases of the processing the scheelite concentrate with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at a temperature of  $350^\circ\text{C}$ , in %**

Phase	W	Ca	S	Fe	P	Si
The product of the processing the concentrate with a mixture $\text{NH}_4\text{HF}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	47.55	9.13	40.30	4.53	0.66	0.83
Leaching solution	0.67	5.89	87.95	3.79	0.55	0.16
First wash water ( <i>acidified</i> $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ to pH=1)	0.81	7.35	88.02	0.50	0.31	–
Second wash water ( <i>acidified</i> $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ to pH=1)	0.61	1.44	96.17	0.22	0.25	–
Insoluble residue	98.42	0.14	0.55	0.15	0.12	–

The study showed that sulfatization of other elements proceeds according to similar schemes, for example, in the case of the presence of titanium or aluminum in the mineral raw materials, the interaction with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , according to X-ray phase analysis, proceeds with the formation of water-soluble double salts  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ .

The product of the interaction of tungsten mineral raw materials with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  is a mixture containing tungstic acid and sulfates of calcium, iron and other associated metals, as well as ammonium acid sulfates. When this mixture is leached with water, sulfates of impurity metals and ammonium acid sulfates pass into the solution. As a result of the transition of the ammonium acid sulfates  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  into the solution, the pH value of the leaching solution decreases to 1, which ensures the transition to the calcium sulfate solution and prevents the transition to the tungsten oxide solution. Thus, at the stage of water leaching of the product of the interaction of the tungsten concentrate with a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  is separated as an insoluble residue from the rest of the concentrate components.

Additional washing of the insoluble residue with a solution containing acidic ammonium sulfates or solutions of acids (hydrochloric, sulfuric), with pH=1, leads to the production of  $\text{WO}_3$  grade "pure" (table).

The study showed that when processing a tungsten-containing mineral raw material with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a more complete transition of Ca and Fe

into solution during aqueous leaching is observed when the opening process is carried out at a temperature of  $330\text{--}340^\circ\text{C}$ , which is associated with partial decomposition of double salts  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  at higher temperatures and the formation of less soluble calcium and iron sulfates requiring additional washings. Raising the opening temperature of the scheelite concentrate with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  from  $330$  to  $420^\circ\text{C}$  practically does not affect the purity of the resulting tungstic acid (provided that the number of washings is increased), but increases the yield of tungsten from 83 to 90%. The use of weak solutions of mineral acids for washing the precipitate (for example, a 3–10% HCl solution) makes it possible to increase the purity of the resulting tungstic acid to 99.2%.

Thus, the mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  can be considered as a new promising reagent for the opening of tungsten mineral raw materials, which simplifies the method of processing tungsten concentrates by reducing the number of process steps to obtain commercially demanded tungsten oxide  $\text{WO}_3$  as a commercial product. The effect of using a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  is achieved due to the fact that  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  is able to effectively destroy the crystal lattice of minerals, but in this case, poorly soluble fluorides of some elements are formed, and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  converts them into sulfates.

## References

- 1 Zhongwei Zhao, Jiangtao Li, Shibo Wang, Honggui Li, Maosheng Liu, Peimei Sun, Yunjiao Li. Extracting tungsten from scheelite concentrate with caustic soda by autoclaving process. // [Hydrometallurgy. Volume 108, Issues 1–2](#), June 2011, Pages 152-156.
- 2 B. D. Panday, V. Kumar, D. Bagchi, R. K. Jana & Premchand (2001) Processing of Tungsten Preconcentrate from Low Grade Ore to Recover Metallic Values, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2001, 22:1, 101-120, DOI: 10.1080/08827509808962491.
- 3 Han, Z.; Golev, A.; Edraki, M. A Review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. *Minerals* 2021, 11, 701. <https://doi.org/10.3390/min11070701>.
- 4 YuanlinChenGuangshengHuoXueyiGuoQinmengWang. Wolframite concentrate conversion kinetics and mechanism in hydrochloric acid. [Minerals Engineering, Volume 179](#), 30 March 2022, 107422. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107422>.
- 5 Krasovsky A.N., Chuzhko R.K., Treugolov V.R., Balakhovsky O.A. Fluoride process for obtaining tungsten. M.: Nauka, 1981. 261 p.
- 6 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Sitnik P.V. "Interaction of wolframite with ammonium hydrofluoride" // *Journal "Chemical Technology"*, 2014, vol. 15, no. 12, pp. 729-733.
- 7 Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Study of the possibility of defluorination of calcium fluorides and rare earth elements with ammonium sulfate // *Journal "Chemical Technology"*, 2020, V. 21, No. 9, P. 395-402. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВСКРЫТИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ СМЕСЬЮ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

*Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э.*

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
г. Владивосток, Россия

Все известные способы переработки вольфрамовых концентратов можно разделить на три группы: щелочное вскрытие с использованием соды, едкого натра и других щелочных реагентов и получение выщелачиванием спеков растворов, из которых после очистки от примесей осаждают вольфрамовую кислоту; кислотное разложение концентрированными минеральными кислотами при нагревании с выделением вольфрамовой кислоты; хлорирование концентратов с получением конденсата летучих галогенидов и оксигалогенидов вольфрама, гидролитическим разложением которых выделяют вольфрамовую кислоту. В зависимости от минералогического состава концентрата выбирают тот или иной вариант вскрытия. Все приведенные выше способы характеризуются или высокой степенью нагрузки на окружающую среду (загрязнение вредными выбросами в случае использования концентрированных минеральных кислот или концентратов соды, едкого натра, других щелочных реагентов) или требуют сложного дорогостоящего аппаратного оформления [1-4].

Некоторых из этих недостатков при переработке минерального сырья лишены фторидные технологии. Высокоэффективные фторидные технологии нашли применение и в переработке вольфрамовых концентратов: в промышленной практике давно производят гексафторид вольфрама, разработан гидрофторидный способ переработки шеелита и др. [5]. Ранее нами было исследовано взаимодействие вольфрамитового концентрата с бифторидом аммония [6] и установлено, что фторирование вольфрамитового гидрофторидом аммония позволяет разрушить кристаллическую решетку минералов, в том числе, силикатных, разрывая связи Si-O, и перевести входящие в его состав металлы в комплексные фтораммониевые соли, которые затем разделяются за счет различий химического поведения в процессе аммиачного гидролиза.

Однако следует учитывать, что при выщелачивании профторированных вольфрамовых концентратов присутствующие в них примеси (главным образом, железо, кремний)

также переходят в раствор вместе с вольфрамом в виде аммонийных фторокомплексов, что затрудняет получение чистых вольфрамовых продуктов. С другой стороны, при фторировании вольфрамсодержащего минерального сырья гидрофторидом аммония могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов (кальция, магния и редкоземельных элементов) которые не удастся удалить при водном выщелачивании. Например, флюорит  $\text{CaF}_2$  не только практически не растворим в воде, но и ограниченно растворим в растворах азотной кислоты. В то же время, как было показано нами ранее [7], малорастворимые фториды могут быть переведены в более растворимые сульфаты твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

В данном докладе представлены результаты исследования возможности использования смеси гидрофторида аммония и сульфата аммония для проведения низкотемпературного вскрытия вольфрамовых концентратов с извлечением вольфрама из минерального сырья и выделением его в виде товарного продукта оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ .

Термогравиметрическое исследование (рисунок) показало, что нагревание смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125-430°C и практически полным переходом продуктов в газовую фазу. Рентгенофазовый анализ фаз, выделенных при различных температурах, показал, что первый эндотермический эффект на приведенной термограмме относится к плавлению  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $t_{\text{пл}}=126.2^\circ\text{C}$ ). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале 126-200°C вначале обусловлена незначительным испарением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , а затем выше 200°C протекает разложение сульфата аммония с выделением аммиака  $\text{NH}_3$  и образованием гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Продукт, выделенный при 220°C, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . В температурном интервале 220-280°C присутствуют два эндотермических эффекта, которые накладываются друг на друга:

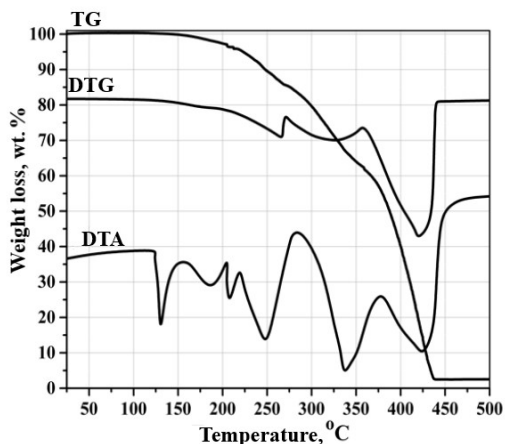
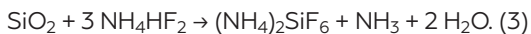
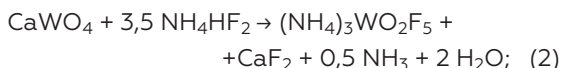
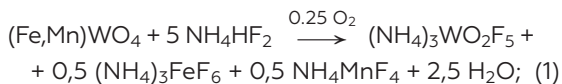


Рисунок – Термограмма смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

кипение  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 238^\circ\text{C}$ ), сопровождающееся разложением на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , и плавление  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ( $t_{\text{пл}} = 251^\circ\text{C}$ ). Дальнейшее повышение температуры сопровождается двумя эндотермическими эффектами, протекающими с максимальной скоростью при  $330$  и  $425^\circ\text{C}$ , и обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  на серный ангидрид, аммиак и воду.

Таким образом, на основании данных термогравиметрического анализа смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  можно предполагать, что при обработке вольфрамсодержащего минерального сырья при нагревании смесью гидрофторида и сульфата аммония сначала в интервале температур до  $200^\circ\text{C}$  в расплаве  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  будет протекать процесс фторирования гидрофторидом аммония основных компонентов вольфрамитового и шеелитового концентратов и примеси кварца по следующим схемам:

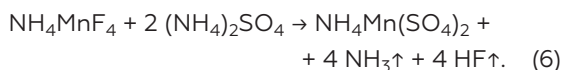
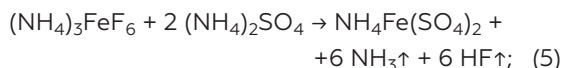
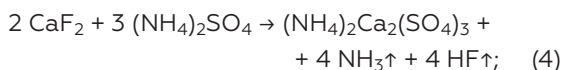


Далее, учитывая разложение гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в температурном интервале  $300$ - $450^\circ\text{C}$  на серный ангидрид, аммиак и воду, можно предполагать протекание процессов конверсии фторидов в сульфаты.

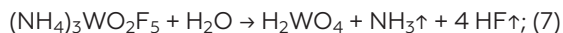
В качестве объектов для исследования были выбраны шеелитовый концентрат КШТ-1 и минерал вольфрамит, отобранный вручную из рудного вольфрамового сырья Лермонтовского месторождения (Примор-

ский край). Шеелитовый концентрат по данным рентгенофазового анализа представлен шеелитом  $\text{CaWO}_4$  с примесью гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рентгено-флуоресцентный анализ показал присутствие следующих основных элементов (мас. %): W (68.94); Ca (12.91); Fe (6.04); Si (5.83); S (4.52); P (0.87). В качестве реагентов для вскрытия исследуемого минерального сырья использовали гидрофторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  марки «х.ч.» и сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  марки «х.ч.».

Обработку вольфрамового минерального сырья смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  проводили при медленном ( $\sim 2$  град./мин) подъеме температуры до  $330$ - $420^\circ\text{C}$  с последующим выщелачиванием продукта взаимодействия водой, отделением и промывкой осадка, представляющего собой вольфрамовую кислоту  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Исследование показало, что в процессе взаимодействия вольфрамсодержащего минерального сырья со смесью гидрофторида и сульфата аммония сначала при температурах до  $200^\circ\text{C}$  происходит фторирование входящих в состав концентрата компонентов, таких как кальций, вольфрам, железо, марганец, кремний с образованием соединений, приведенным в уравнениях 1-3. Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с образованием кислых сульфатов аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , которые приводят к конверсии образовавшихся фторидов кальция, железа и марганца в сульфаты по следующим схемам:



Фтораммонийный комплекс вольфрама по данным рентгенофазового анализа на этой стадии переходит в вольфрамовую кислоту и далее в оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ :



Следует отметить, что на этой стадии в возгон переходят фториды аммония, выделяющиеся согласно уравнениям (4)-(7), которые могут быть собраны и в дальнейшем использованы в обороте, и сублимирует гексафторосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ( $T_{\text{суб}}=319^\circ\text{C}$ ), который, как показало исследование, в данных условиях не вступает в реакцию взаимодействия с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

**Таблица – Результаты элементного анализа фаз при вскрытии шеелитового концентрата смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $350^\circ\text{C}$ , в %**

Фаза	W	Ca	S	Fe	P	Si
Продукт вскрытия концентрата смесью $\text{NH}_4\text{HF}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	47.55	9.13	40.30	4.53	0.66	0.83
Раствор выщелачивания	0.67	5.89	87.95	3.79	0.55	0.16
Первая промывная вода (подкислена $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ до $\text{pH}=1$ )	0.81	7.35	88.02	0.50	0.31	–
Вторая промывная вода (подкислена $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ до $\text{pH}=1$ )	0.61	1.44	96.17	0.22	0.25	–
Нерастворимый остаток	98.42	0.14	0.55	0.15	0.12	–

Таким образом, в результате взаимодействия профторированных  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  компонентов вольфрамсодержащего минерального сырья с сульфатом аммония в интервале температур  $350-420^\circ\text{C}$  образуются более растворимые в воде соединения, в частности вместо мало растворимых фторидов кальция и магния образуются более растворимые сульфаты этих металлов.

Проведенное исследование показало, что по аналогичным схемам протекает сульфатизация и других элементов, например, в случае присутствия в минеральном сырье титана или алюминия взаимодействие со смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  согласно данным рентгенофазового анализа протекает с образованием хорошо растворимых в воде двойных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ .

Продукт взаимодействия вольфрамового минерального сырья с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  представляет собой смесь, содержащую вольфрамовую кислоту и сульфаты кальция, железа и др. сопутствующих металлов, а также кислые сульфаты аммония. При выщелачивании этой смеси водой в раствор переходят сульфаты примесных металлов и кислых сульфатов аммония. В результате перехода в раствор кислых сульфатов аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  значение  $\text{pH}$  раствора выщелачивания понижается до 1, что обеспечивает переход в раствор сульфата кальция и предотвращает переход в раствор оксида вольфрама. Таким образом, на стадии выщелачивания водой продукта взаимодействия вольфрамового концентрата со смесью ги-

дродифторида и сульфата аммония происходит отделение  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в виде нерастворимого остатка от остальных компонентов концентрата.

Дополнительное промывание нерастворимого остатка раствором, содержащим кислые сульфаты аммония или растворы кислот (соляной, серной), с  $\text{pH}=1$  приводит к получению  $\text{WO}_3$  марки «ч» (таблица).

Исследование показало, что при вскрытии вольфрамсодержащего минерального сырья смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  более полный переход Ca и Fe в раствор при водном выщелачивании наблюдается при проведении процесса вскрытия при температуре  $330-340^\circ\text{C}$ , что связано с частичным разложением двойных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  при более высоких температурах и образованием менее растворимых сульфатов кальция и железа, требующих дополнительного количества промывок. Повышение температуры вскрытия шеелитового концентрата смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с  $330$  до  $420^\circ\text{C}$  практически не влияет на чистоту получаемой вольфрамовой кислоты (при условии увеличения количества промывок), но увеличивает выход вольфрама с 83 до 90 %. Использование для промывания осадка слабых растворов минеральных кислот (например, 3-10 %-ный раствор  $\text{HCl}$ ) позволяет увеличить чистоту получаемой вольфрамовой кислоты до 99.2 %.

Таким образом, смесь  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  можно рассматривать как новый перспективный реагент для вскрытия вольфрамового минерального сырья, обеспечи-

вающий упрощение способа переработки вольфрамовых концентратов путем снижения количества стадий процесса с получением в качестве товарного продукта коммерчески востребованного оксида вольфрама  $WO_3$ . Эффект использования смеси  $NH_4HF_2$  с  $(NH_4)_2SO_4$  достигается благодаря тому, что  $NH_4HF_2$  способен эффективно разрушать

кристаллическую решетку минералов, но при этом образуются малорастворимые фториды некоторых элементов, а  $(NH_4)_2SO_4$  переводит их в сульфаты.

## Литература

- 1 Zhongwei Zhao, Jiangtao Li, Shibo Wang, Honggui Li, Maosheng Liu, Peimei Sun, Yunjiao Li. Extracting tungsten from scheelite concentrate with caustic soda by autoclaving process. // [Hydrometallurgy. Volume 108, Issues 1–2](#), June 2011, Pages 152-156.
- 2 B. D. Panday, V. Kumar, D. Bagchi, R. K. Jana & Premchand (2001) Processing of Tungsten Preconcentrate from Low Grade Ore to Recover Metallic Values, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2001, 22:1, 101-120, DOI: 10.1080/08827509808962491.
- 3 Han, Z.; Golev, A.; Edraki, M. A Review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. *Minerals* 2021, 11, 701. <https://doi.org/10.3390/min11070701>.
- 4 YuanlinChenGuangshengHuoXueyiGuoQinmengWang. Wolframite concentrate conversion kinetics and mechanism in hydrochloric acid. [Minerals Engineering. Volume 179](#), 30 March 2022, 107422. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107422>.
- 5 Красовский А.Н., Чужко Р.К., Треуголов В.Р., Балаховский О.А. Фторидный процесс получения вольфрама. М.: Наука, 1981. 261 с.
- 6 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В. «Взаимодействие вольфрамита с гидродифторидом аммония» // Журнал «Химическая технология», 2014, Т. 15, № 12, С. 729-733.
- 7 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Исследование возможности обесфторивания фторидов кальция и редкоземельных элементов сульфатом аммония // Журнал «Химическая технология», 2020, Т. 21, № 9, С. 395-402. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402.

# FINDING THE OPTIMUM CONDITIONS FOR RECOVERY OF GOLD FROM GOLD-URANIUM ORE USING SULFURIC ACID SOLUTIONS OF THIOCYANATE

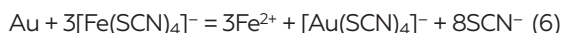
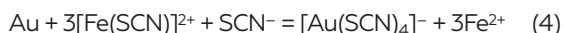
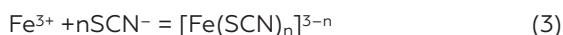
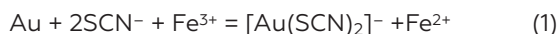
*Shipnigov A.A.<sup>1</sup>, Epiforov A.V.<sup>1</sup>, Sobennikov R.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds (**Irgiredmet JSC**), Irkutsk, Russia

The gold mining industry is looking for advanced and efficient methods of gold recovery due to the depletion of placer deposits and increased processing of low-grade ores and ores of a complex chemical composition. Cyanide is currently used as a lixiviant to recover gold from gold-bearing ores [1-3]. Meanwhile, hydrogen cyanide is a dangerous, volatile and toxic agent. Thus, the use of cyanide requires a strict control of pH at 10-11.

There are some alternative gold lixivants for leaching under acid conditions [4-6]. One of the most promising noncyanide lixivants is thiocyanate (SCN<sup>-</sup>). It can be used for processing of complex gold-uranium ores and combined recovery of gold and uranium. The optimum conditions of thiocyanate leaching are comparable with sulfuric acid leaching of uranium, i.e. pH = 1-3, Eh = 450-550 mV, T = 45-85 °C. Ferric ions are used as a gold oxidizing agent according to Equation (1) and (2).

Thiocyanate complexes are formed from the reaction between iron and thiocyanate according to Equation (3). In this case, gold leaching can occur by the ferric thiocyanate complexes according to Equations (4)-(6) [7, 8]. Also, tetrathiocyanurate (III) ion is a strong oxidizing agent which can oxidize elemental gold during leaching according to Equation 7 [8].



The reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> during leaching have a detrimental effect on gold dissolution. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>), sodium nitrite (NaNO<sub>2</sub>), sodium chlorate (NaClO<sub>3</sub>) and some other species can be used as Fe oxidizing agents [9, 10].

This study was aimed at finding the optimum technological parameters for recovery of gold from an oxidized gold-uranium ore using sulfuric acid solutions of thiocyanate.

The main elements in the sample were gold and uranium with a content of 0,97±0,24 g/t and 87.5 g/t, respectively. The content of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 63.8 % and 16.9 %, respectively. The mass fraction of iron was 4.59 %; the majority of Fe was present in an oxidized form. The sulphide content indicated that the sample could be referred to low-sulphide ore [11].

The recovery of gold by cyanide leaching was approximately 87 %. The recovery of uranium with sulfuric acid was 50-68 %. A low uranium recovery can be explained by the fact that U was present in the ore in a form of primary minerals including brannerite (U<sup>4+</sup>,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O) and coffinite U[SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]. It

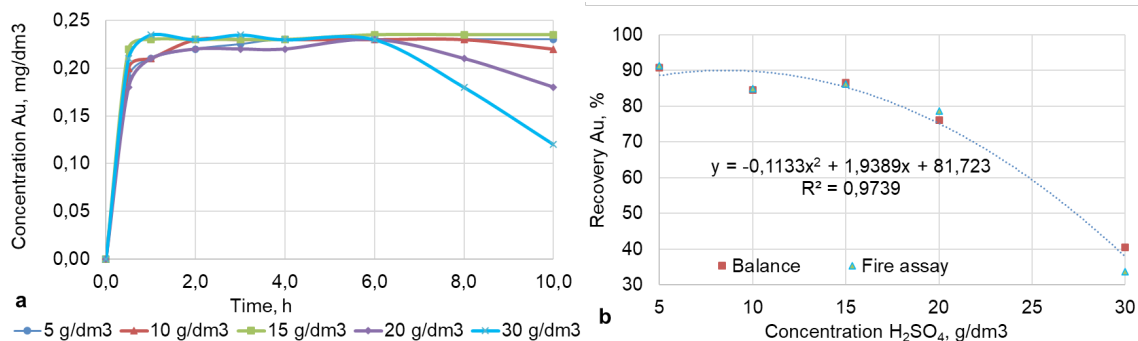


Figure 1 – Leaching kinetics (a); gold recovery (b) vs initial sulfuric acid concentration



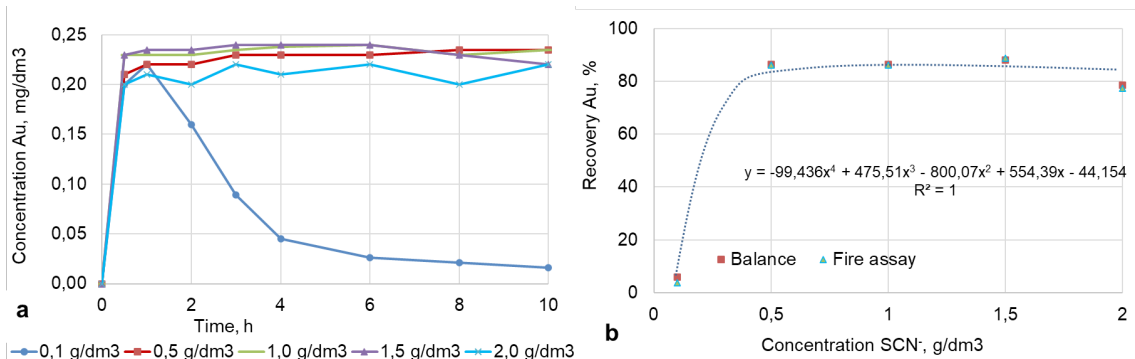


Figure 2 – Leaching kinetics (a); gold recovery (b) vs thiocyanate concentration

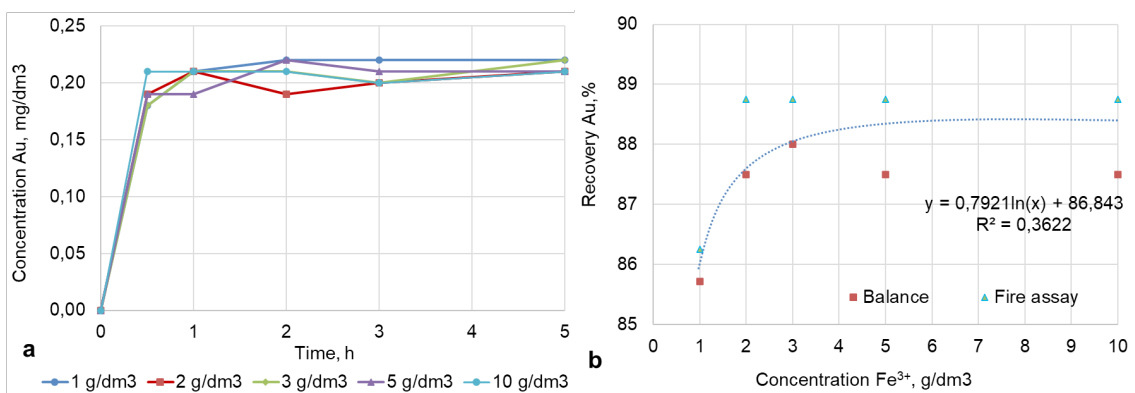


Figure 3 – Leaching kinetics (a); gold recovery (b) vs Fe<sup>3+</sup> concentration

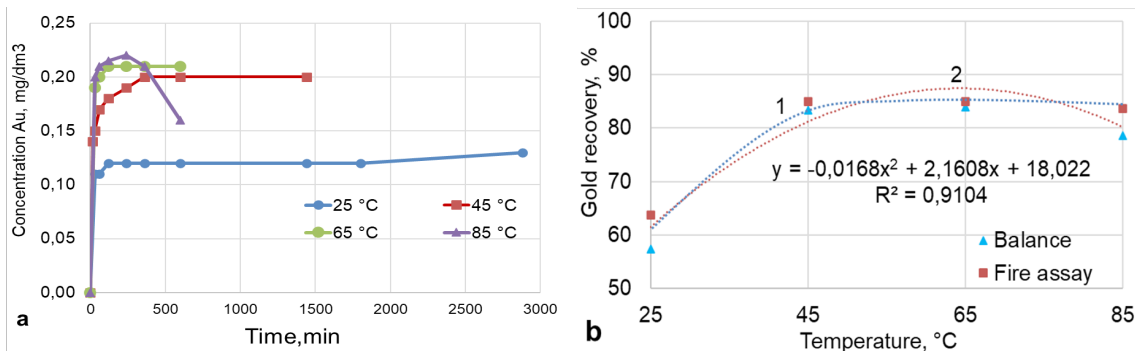


Figure 4 – Leaching kinetics (a); gold recovery (b) vs temperature of leaching

means that the uranium-containing ore under study was refractory.

The particle size of the material in the gold leaching study was 85 % passing -0.071 mm. The experiments were carried out under agitated conditions. The effects of sulfuric acid concentration, thiocyanate concentration, Fe<sup>3+</sup> concentration, and temperature on gold dissolution were studied. The Eh level in all experiments was maintained at 450-550 mV by 224

the addition of MnO<sub>2</sub> in pulp. The pulp density was 25 %.

Figure 1 demonstrates the leaching kinetics and the gold recovery with sulfuric acid solutions of thiocyanate at a various initial concentration of sulfuric acid (5-30 g/dm<sup>3</sup>). The concentrations of SCN<sup>-</sup> and Fe<sup>3+</sup> in all experiments were 0.5 and 1.0 g/dm<sup>3</sup>, respectively. Leaching was undertaken for 10 hours at a temperature of 65 °C.

Figure 1a shows that the increase in sulfuric acid concentration from 10 to 30 g/dm<sup>3</sup> had not affected on gold dissolution during the initial period of leaching. However, the concentration of gold in the solution with a high concentration of sulfuric acid decreased at a later stage. It can be explained by the oxidation of thiocyanate at high concentrations of sulfuric acid and the decomposition of gold-thiocyanate complexes during continuous leaching, which resulted in the reduction of gold recovery (Figure 1b).

The leaching kinetics and the gold recovery as a function of initial thiocyanate concentration (0.1-2.0 g/dm<sup>3</sup>) can be seen in Figure 2. The concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Fe<sup>3+</sup> in all experiments were 15 and 1 g/dm<sup>3</sup>, respectively. Leaching was undertaken for 10 hours at a temperature of 65 °C.

Figure 2 shows that the dissolution of gold had been almost equal at a thiocyanate concentration of 0.1 g/dm<sup>3</sup> as well as other examined concentrations in the first 0.5 hours of leaching. Then, the dissolved gold was precipitated due to the oxidation of thiocyanate under sulfuric acid conditions. According to Figure 2b, the gold recovery reached 86-88 % at a thiocyanate concentration of 0.5-1.5 g/dm<sup>3</sup>.

Figure 3 shows the leaching kinetics and the relationship between gold recovery and Fe<sup>3+</sup> ion concentration in the leach solution (1-10 g/dm<sup>3</sup>). The concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and SCN<sup>-</sup> in all experiments were 15 and 0.5 g/dm<sup>3</sup>, respectively. Leaching was undertaken for 5 hours at a temperature of 65 °C.

As Figure 3a and 3b show, the variations in Fe<sup>3+</sup> concentration had no substantial effect on the dissolution and recovery of gold from the ore under the given conditions. At the same time, the concentration of iron in solution of 1 g/dm<sup>3</sup> was achieved by the dissolution of ore minerals during leaching which made unnecessary the addition of Fe salts to maintain the process.

The leaching kinetics and the gold recovery using sulfuric acid solutions of thiocyanate as a function of temperature (25, 45, 65, 85 °C) are shown in Figure 4. The concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SCN<sup>-</sup>, and Fe<sup>3+</sup> in all experiments were 10, 0.5, and 1 g/dm<sup>3</sup>, respectively.

According to Figure 4a, the efficiency of gold dissolution at 25 °C was almost two times lower than under heated conditions, while the kinetics of dissolution was near the same, and the majority of gold was dissolved in the first 0.5 hours.

The maximum amount of gold (85 %) was dissolved in 6 hours at a temperature of 45 °C. The highest dissolution of gold at a temperature of 65-85 °C was achieved in the first 5-15 minutes. However, the concentration decreased at a temperature of 85 °C after 1 hour of leaching due to the oxidation of thiocyanate under high-temperature conditions. Figure 4b shows that the highest gold recovery at temperatures of 45, 65, and 85 °C was approximately 85 % (Curve 1), although it could be reduced (Curve 2) due to the oxidation of thiocyanate under high-temperature conditions at an increased leaching time (> 2 hours).

The results of the study show that it is possible to leach gold from gold-uranium ores using sulfuric acid solutions of thiocyanate under conditions comparable to the conditions of uranium leaching. The optimum conditions of gold leaching are as follows: temperature = 65 °C; initial sulfuric acid concentration = 10-15 g/dm<sup>3</sup>; thiocyanate concentration = 0.5 g/dm<sup>3</sup>; Fe<sup>3+</sup> ion concentration = 1-3 g/dm<sup>3</sup>. The time of leaching is 15-30 minutes under the given conditions. The gold recovery is 85 %. The recovery of uranium is comparable to U recovery by traditional sulfuric acid leaching (50-68 %). In the present case, sulfuric acid solutions containing gold and uranium are produced which can be further recovered using ion-exchange resins and activated carbon [12].

## References

- 1 Shipnigov A.A., Sobennikov R.M., Epiforov A.V., Musin E.D. Heap leaching of oxidized gold-uranium ores / Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogenogo syr'ya: materialy XXVII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii [Proc. of the XXVII International scientific and technical conference "Scientific bases and practice of processing ores and technogenic raw materials", Ekaterinburg: URSMU, 2022. pp. 190–194. (in Russian)
- 2 Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. Metallurgy of precious metals. Ruda i Metally [Ore and Metals]. Moscow, 2005. – 432 p. (in Russian)
- 3 Shipnigov A.A., Sobennikov R.M., Epiforov A.V., Musin E.D., Grigoriev S.G. Heap leaching of gold and uranium from oxidized gold-uranium ore. Ratsional'noye osvoyeniye nedr [Mineral Mining & Conservation (MMC)], 2022, no. 2, pp. 44–49. (in Russian)
- 4 Aylmore, M G, 2016. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. / Gold Ore Processing. Project Development and Operations, Section. 27, p 447–484.
- 5 Zhuchkov I.A., Mineev G.G., Aksenov A.V. Sulfuric lixiviants for precious metals in geochemical and metallurgical processes. – Irkutsk, INRTU. 2010. – 388 p. (in Russian)
- 6 Epiforov A.V., Balikov S.V., Shipnigov A.A., Lukyanov A.A. Non-cyanide reagents for gold extraction from the products of pressure oxidation of sulphide concentrates// Tsvetnyye metally [Nonferrous materials]. – 2021. – vol. 7. – pp. 37–44. DOI: 10.17580/tsm.2021.07.04. (in Russian)
- 7 Azizitorghabeh A., Wang J., Ramsay J. A., Ghahreman A. A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing // Minerals Engineering. 2021. Vol. 160. 106689. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106689
- 8 Kononova O.N., Kholmogorov A.G., Kononov Yu.S. Adsorption recovery of gold from solutions and pulps. Chemistry, selectivity and technology of the process. – Krasnoyarsk : Sib. Fed. Univ. 2011. – 200 p. ISBN 978-5-7638-2294-6 (in Russian)
- 9 Venter R, Boylett M. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium / Hydrometallurgy Conference, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. p. 445–455
- 10 Litvinenko V.G., Sheludchenko V.G., Filonenko V.S. Improvement of agitation leaching of uranium ore / Gornyi zhurnal [Mining Journal], Saint Petersburg, 2018. vol. 7, pp. 69–72. (in Russian)
- 11 Lodeishchikov V.V. Recommended practice for typification of ores, technological sampling and mapping of hardrock gold deposits / V. V. Lodeishchikov, A. V. Vasil'eva – Moscow: Metallurgiya [Metallurgy] 1973. – 288 p. (in Russian)
- 12 Sobennikov R.M., Epiforov A.V., Shipnigov A.A. Testing of ion exchange resin for gold and uranium recovery from sulfuric solutions containing thiocyanate-ion // Sovremennyye tekhnologii proizvodstva tsvetnykh metallov: materialy Mezhdunar. nauch. konfer., posvyashch. 80-letiyu S.S. Naboichenko [Proc. of the International scientific conference devoted to the 80<sup>th</sup> anniversary of S.S. Naboichenko "Advanced technology of nonferrous metal production"], Ekaterinburg, URFU, 2022. pp. 98-104. ISBN 978-5-7996-3445-2. (in Russian)

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОУРАНОВОЙ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ

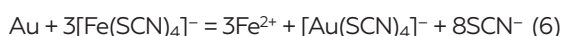
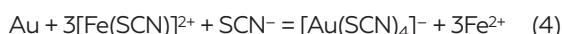
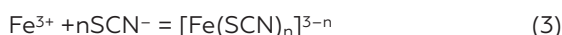
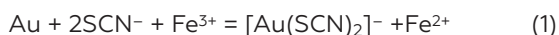
*Шипнигов А.А.<sup>1</sup>, Енифоров А.В.<sup>1</sup>, Собенников Р.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет») г. Иркутск, Российская Федерация

Ввиду истощения россыпных месторождений золота и вовлечения в переработку сырья с низким содержанием ценных компонентов и сложным химическим составом требуются современные и эффективные технологии их извлечения. В настоящее время для извлечения золота из золотоносных руд в качестве растворителя используют цианид [1–3]. Цианистый водород является опасным, летучим и токсичным соединением, поэтому необходимо строго контролировать pH на уровне 10–11. Однако существуют и другие растворители золота, которые возможно использовать в кислой среде [4–6]. Одним из перспективных нецианидных растворителей золота является тиоцианат (SCN<sup>-</sup>). Использование тиоцианата в качестве растворителя золота позволит перерабатывать комплексные золотоурановые руды и совместно извлекать золото и уран. Оптимальные условия тиоцианатного выщелачивания золота сравнимы с сернокислотным выщелачиванием урана: pH = 1–3, Eh = 450–550 мВ, температура 45–85 °С. Окислителем золота во время тиоцианатного выщелачивания являются ионы трехвалентного железа, как показано в уравнениях (1) и (2).

Железо реагирует с тиоцианатом с образованием тиоцианатных комплексов по уравнению (3). В этом случае возможно выщелачивание золота тиоцианатными комплексами железа (III) в соответствии с уравнениями (4)–

(6) [7, 8]. Кроме того, тетратиоцианурат(III)-ион является сильным окислителем и может окислять элементарное золото при выщелачивании, как это представлено уравнением (7) [8].



В процессе выщелачивания Fe<sup>3+</sup> восстанавливается до Fe<sup>2+</sup>, что негативно сказывается на растворение золота. В качестве окислителя железа можно использовать перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), диоксид марганца (MnO<sub>2</sub>), нитрит натрия (NaNO<sub>2</sub>), хлорат натрия (NaClO<sub>3</sub>) и др. [9, 10].

Целью настоящей работы являлось определить оптимальные параметры извлечения золота из окисленной золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами.

Основными ценными компонентами в пробе руды является золото, содержание которого составляет 0,97±0,24 г/т и уран – 87,5 г/т. Содержание SiO<sub>2</sub> – 63,8 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16,9 %.

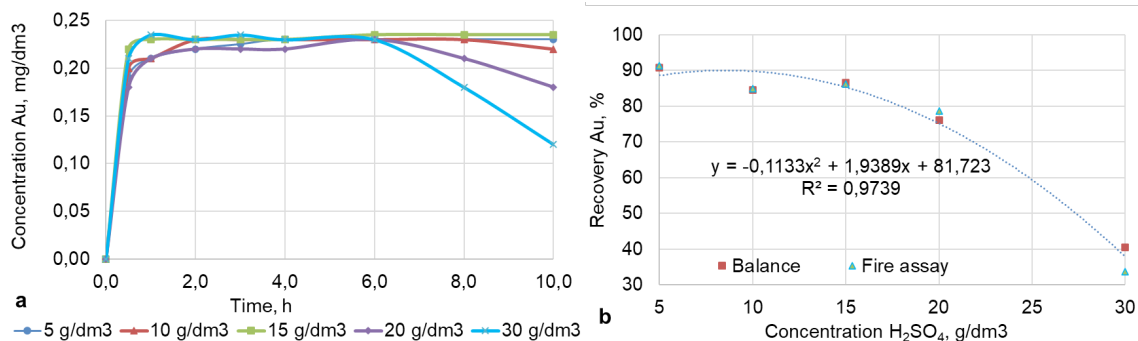


Рисунок 1 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации серной кислоты

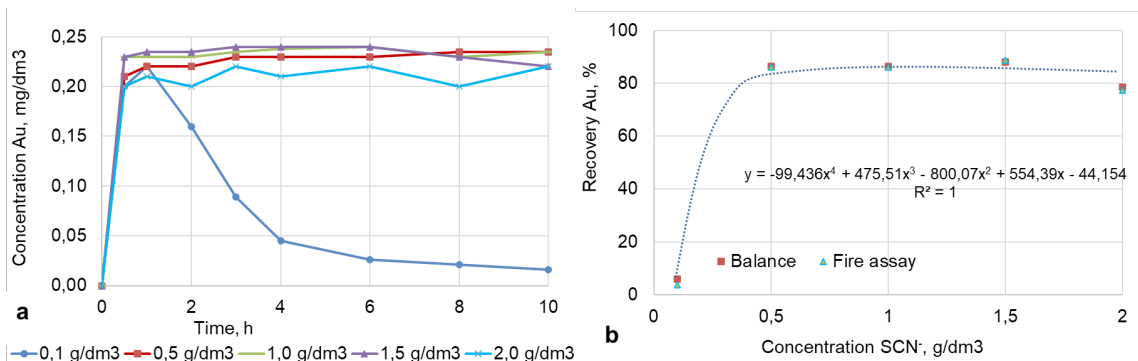


Рисунок 2 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации тиоцианата

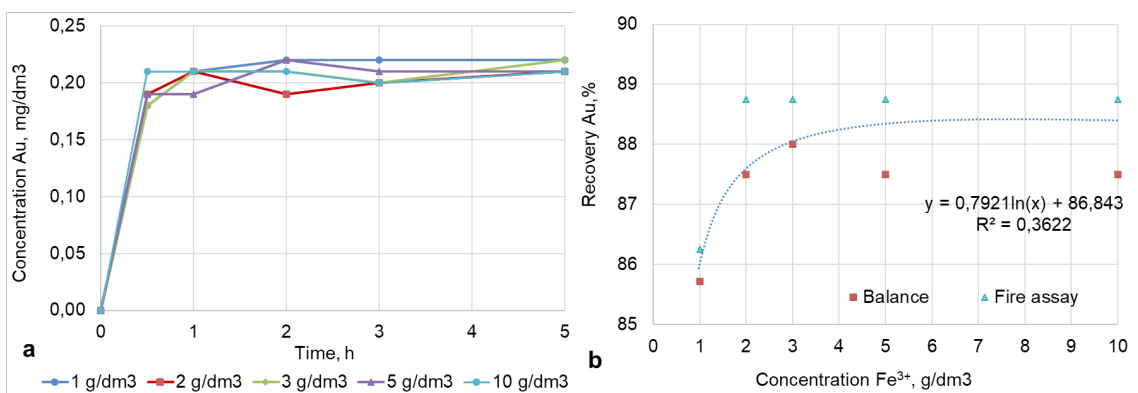


Рисунок 3 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации Fe<sup>3+</sup>

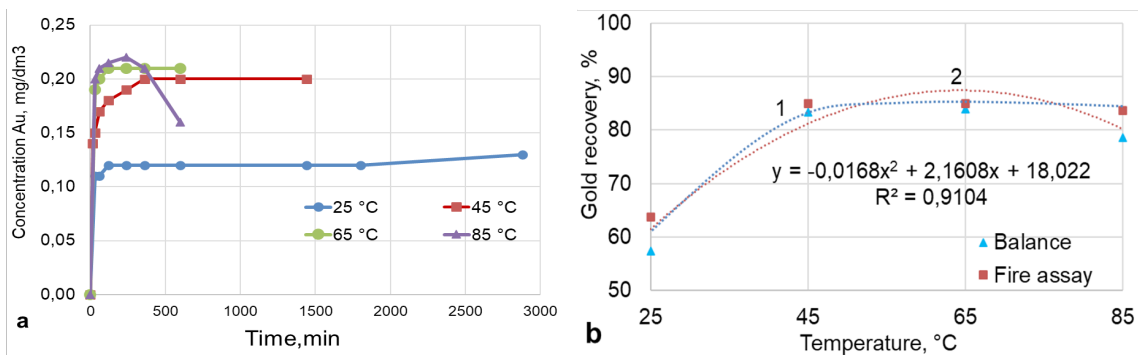


Рисунок 4 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) при различных температурах выщелачивания

Массовая доля железа в пробе составляет 4,59 %, и оно практически полностью находится в оксидной форме. По содержанию сульфидов проба относится к убогосульфидному типу руд [11]. Извлечение золота цианированием составляет около 87 %. Извлечение урана серной кислотой составляет 50-68 %. Невысокое извлечение урана обусловлено тем, что в руде он представлен первичными минералами браннеритом (U<sup>4+</sup>,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O) и коффинитом U[SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>], что указывает на его упорность.

Исследования по выщелачиванию золота проводили на крупности руды минус 0,071 мм. в агитационном режиме. Изучено влияние концентраций серной кислоты, тиоцианата и ионов Fe<sup>3+</sup>, а также температуры выщелачивания на растворение золота. Показатель Eh во всех опытах поддерживали на уровне 450-550 мВ добавлением в пульпу MnO<sub>2</sub>. Плотность пульпы 25 %.

На рисунке 1 представлена динамика выщелачивания и зависимость извлечения золота из руды серноокислыми тиоцианатными

растворами при различной концентрации кислоты в исходных растворах (от 5 до 30 г/дм<sup>3</sup>). Концентрация SCN<sup>-</sup> и Fe<sup>3+</sup> во всех опытах составляла 0,5 и 1 г/дм<sup>3</sup> соответственно. Температура 65 °С, продолжительность 10 ч.

Из рисунка 1-а видно, что повышении концентрации серной кислоты с 10 до 30 г/дм<sup>3</sup> не оказывает влияния на динамику растворения золота в начальный период выщелачивания. Однако в дальнейшем концентрация золота в растворе с высокой концентрацией кислоты снижалась. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях кислоты происходит окисление тиоцианата и разрушение комплекса золото-тиоцианат в растворах при длительном выщелачивании, что приводит к снижению извлечения золота (рис. 1-б).

Динамика выщелачивания золота и зависимость его извлечения из руды при различной концентрации тиоцианата в исходных растворах (от 0,1 до 2,0 г/дм<sup>3</sup>) представлена на рисунке 2. Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Fe<sup>3+</sup> во всех опытах составляла 15 и 1 г/дм<sup>3</sup> соответственно. Температура 65 °С, продолжительность 10 ч.

Из рисунка 2-а видно, что при концентрации тиоцианата 0,1 г/дм<sup>3</sup> растворение золота происходит в первые 0,5 ч практически на уровне с другими исследованными концентрациями. Однако в дальнейшем происходит осаждение растворенного золота из-за окисления тиоцианата в сернокислой среде. Из рисунка 2-б видно, что при концентрациях тиоцианата 0,5-1,5 г/дм<sup>3</sup> извлечение золота составляет 86–88 %.

На рисунке 3 представлена динамика выщелачивания и зависимость извлечения золота от концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> в выщелачивающем растворе (от 1 до 10 г/дм<sup>3</sup>). Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и SCN<sup>-</sup> во всех опытах составляла 15 и 0,5 г/дм<sup>3</sup> соответственно. Температура 65 °С, продолжительность 5 ч.

Из рисунков 3-а и 3-б видно, что изменение концентрации Fe<sup>3+</sup> не оказывает существенного влияния на растворение и извлечение золота из руды при данных условиях. При этом концентрация железа в растворе 1 г/дм<sup>3</sup> достигается за счет растворения минералов руды при выщелачивании, и для поддержания процесса выщелачивания дополнительного добавления солей железа не требуется.

На рисунке 4 представлена динамика выщелачивания и зависимость извлечения золота при различных температурах (25, 45, 65, 85 °С) сернокислыми тиоцианатными рас-

творами. Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SCN<sup>-</sup> и Fe<sup>3+</sup> во всех опытах составляла 10, 0,5 и 1 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

Из рисунка 4-а видно, что при температуре 25 °С растворение золота протекает примерно в два раза хуже, чем при нагревании, хотя динамика растворения остается примерно на одном уровне, т.е. за первые 0,5 ч растворяется основная масса золота.

Продолжительность растворения золота до максимального уровня (85 %) при температуре 45 °С составляет 6 ч. При температурах 65-85 °С максимальное растворение достигается уже в первые 5-15 минут. Однако при 85 °С после 1 часа наблюдалось снижение концентрации в связи с окислением тиоцианата при высоких температурах. Из рисунка 4-б видно, что максимальное извлечение золота при температурах 45, 65 и 85 °С составляет около 85 % (линия 1), но при длительном времени выщелачивания (более двух часов) при 85 °С извлечение золота может снижаться из-за окисления тиоцианата при высоких температурах (линия 2).

По результатам исследований можно сделать вывод, что золото из золотоурановых руд можно выщелачивать сернокислыми тиоцианатными растворами в условиях, сопоставимых выщелачиванию урана. Оптимальными условиями для выщелачивания золота являются: температура 65 °С; начальная концентрация серной кислоты 10-15 г/дм<sup>3</sup>; концентрация тиоцианата 0,5 г/дм<sup>3</sup>; концентрация ионов железа (III) в растворе 1-3 г/дм<sup>3</sup>. При данных условиях продолжительность выщелачивания золота составляет 15-30 минут. Извлечение золота составляет 85 %. Извлечение урана в данных условиях сопоставимо с его извлечением при стандартном сернокислотном выщелачивании (50–68 %). В данном случае продуктом выщелачивания являются сернокислые растворы, содержащие золото и уран. Для извлечения данных металлов из растворов можно использовать ионообменные смолы и активированные угли [12].

## Список использованных источников

- 1 Шипнигов А.А., Собенников Р.М., Епифоров А.В., Мусин Е.Д. Кучное выщелачивание окисленных золотоурановых руд / Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVII Международной научно-технической конференции, Екатеринбург: УГГУ, 2022. С. 190–194.
- 2 Котляр Ю. А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: Руда и Металлы, 2005. – 432 с
- 3 Шипнигов А.А., Собенников Р.М., Епифоров А.В., Мусин Е.Д., Григорьев С.Г. Кучное выщелачивания золота и урана из окисленной золотоурановой руды // Рациональное освоение недр. 2022. № 2. С. 44–49.
- 4 Aylmore, M G, 2016. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. / Gold Ore Processing. Project Development and Operations, chapt. 27, p 447–484
- 5 Жучков И.А., Минеев Г.Г., Аксенов А.В. Серосодержащие растворители благородных металлов в геохимических и металлургических процессах. – Иркутск, ИрГТУ. 2010. – 388 с.
- 6 Епифоров А.В., Баликов С. В., Шипнигов А. А., Лукьянов А. А. Нецианидные реагенты для извлечения золота из продуктов автоклавного окисления сульфидных концентратов // Цветные металлы. – 2021. – № 7. – С. 37–44. – DOI: 10.17580/tsm.2021.07.04.
- 7 Azizitorghabeh A., Wang J., Ramsay J. A., Ghahreman A. A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing // Minerals Engineering. 2021. Vol. 160. 106689. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106689
- 8 Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология. – Красноярск : Сиб. Федер. Ун-т. 2011. – 200 с. ISBN 978-5-7638-2294-6
- 9 Venter R, Boylett M. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium / Hydrometallurgy Conference, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. p. 445–455
- 10 Литвиненко В.Г., Шелудченко В.Г., Филоненко В.С. Совершенствование процесса агитационного выщелачивания урановых руд / Горный журнал, СПб, 2018. №7, С. 69–72.
- 11 Лодейщиков В. В.. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота / В. В. Лодейщиков, А. В. Васильева – М. : Металлургия 1973. – 288 с.
- 12 Собенников Р. М., Епифоров А. В., Шипнигов А. А. Исследования по сорбции золота и урана из серноокислых растворов, содержащих тиоцианат-ион // Современные технологии производства цветных металлов: материалы Междунар. науч. конфер., посвящ. 80-летию С. С. Набойченко, Екатеринбург, УрФУ, 2022. С. 98-104. ISBN 978-5-7996-3445-2.

# INTEGRATED PROCESSING OF METAL BISMUTH TO OBTAIN ITS OXIDE

*Yukhin Yu.M., Koledova E.S., Timakova E.V.*

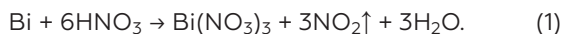
Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

The world consumption of bismuth is 17–21 thousand tons per year, and about 29 % of this amount is used in the form of bismuth oxide [1]. Layered compounds based on bismuth oxide (titanates, niobates, silicates, germinates, vanadates, ferrites, molybdates, etc.) possess acoustic, scintillation, superconducting, catalytic, ferro-, piezo-, photo-, magnetoelectric properties, which allows using them in materials science for multipurpose applications [2].

Bismuth oxide is obtained from the metal of Vi 1 grade (containing not less than 98.0 % bismuth) by dissolving metal granules in nitric acid and subsequent hydrolytic purification of bismuth from accompanying impurities through its precipitation in the form of basic nitrate, and annealing of basic bismuth nitrate to obtain the oxide at a temperature of 650–680 °C [3, 4]. In turn, metal bismuth of Vi 1 grade is usually obtained from lead production according to the scheme: agglomeration – blast smelting – refining. Bismuth is concentrated in bulk lead. During rough lead refining, the semi-product obtained at the stage of bismuth isolation is lead bismuthide, which is the major initial compound to obtain bismuth. During pyrometallurgical processing of rough lead, a lead-bismuth alloy containing 8–15 % bismuth is obtained. Lead bismuthide is also obtained from pyrometallurgical processing of copper, tungsten-molybdenum and tin concentrates [5, 6].

Lead bismuthide is processed by means of electrolysis in hydrofluorosilicic electrolyte, with the formation of bismuth sludge (85–90 % Bi) and rough lead [5]. Electrolysis takes much time (6–7 days), and the formed products require subsequent refining to purify from copper, lead, silver with the help of sulfur, and from antimony, tellurium, and arsenic with the help of caustic soda. The possibility to process lead-bismuth alloy by re-fusion under the layer of  $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$  electrolyte was also demonstrated [6, 7].

One of the best solvents for bismuth and its alloys is nitric acid. Dissolution of bismuth-containing materials is usually carried out in nitric acid with the concentration of 7–8 mol/L. In this process, about 50 % of the acid is evolved into the gas phase in the form of toxic nitrogen oxides, and dissolution may be described by equation [3]:

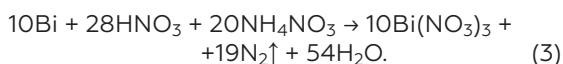


To obtain bismuth salts, in our opinion, it is reasonable to transform metal bismuth into oxide preliminarily because the dissolution of bismuth oxide proceeds according to equation:



Oxidation of metal bismuth may be carried out by introducing 10–30 % bismuth oxide, sodium or ammonium carbonate at a temperature of (350±50) °C into the melt under mixing, followed by temperature rise to (600±50) °C.

The evolution of nitrogen oxides into the gas phase may be eliminated also by dissolving metal bismuth in nitric acid with the concentration of 7–8 mol/L in the presence of ammonium nitrate (400 g/L) according to reaction:



This allows a decrease in the evolution of nitric oxides into the gas phase from 66.0 % to less than 0.01 %.

Bismuth purification from admixture metals is usually carried out at the stage of hydrolysis by adding alkaline reagents to bismuth nitrate solution. The degree of bismuth recovery into precipitate (R) during bismuth precipitation from nitrate solutions by adding alkaline reagents (aqueous ammonium solution, sodium hydroxide, sodium or ammonium carbonates) is substantially dependent on pH, process temperature, and almost independent of the nature of the alkaline reagent [4]. With an increase in pH, the degree of bismuth recovery into the precipitate increases; at pH 0.8–1 and process temperature 20–25 °C, it reaches 93–97 % (the residual concentration of bismuth in the solution is 10–5 g/L). With an increase in the process temperature, the quantitative precipitation of bismuth is achieved at lower pH, so that at 60 °C within pH range 0.8–1.0 R is 97–99 % (остаточная the residual concentration of bismuth in the solution is 5–2 g/L). An increase



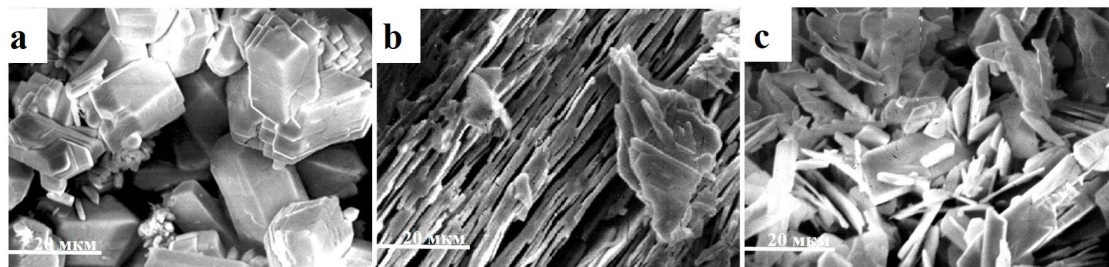


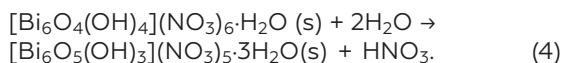
Fig. 1. Microphotographs of the products of bismuth precipitation from nitric acid solutions: a – pH 0.7, 60 °C; b – pH 0.7, 20 °C; c – after washing precipitated products with water, 20 °C

in solution pH to 3 allows achieving almost complete ( $R = 99.99\%$ ) bismuth precipitation (the residual concentration of bismuth in the solution is  $\sim 0.03$  g/L).

Investigation of the effect of the nature of alkaline reagent and process temperature on the composition and purity of the products of hydrolysis of bismuth-containing nitrate solutions allowed concluding that the necessary purity of the final product may be achieved by bismuth precipitation from these solutions within pH range 0.7–1.0 at a temperature not lower than 50 °C, using ammonium carbonate solutions with the concentration of 2.5 mol/L as the alkaline reagent.

Hydrolysis at increased temperature ( $\sim 50$  °C) within pH range 0.2–1.1 allows obtaining readily filtrated coarse-crystalline precipitate of basic bismuth nitrate, which may be efficiently separated from the solution containing admixture metals. Oxohydroxonitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  precipitated in this process is composed of well crystallized ingrows of short prismatic crystals; the largest size of a sole crystal in the basic plane is 10–30  $\mu\text{m}$ , and the maximal thickness is 10–20  $\mu\text{m}$  (Fig. 1a). Solution settling and filtration of the precipitate proceed approximately 5 times faster in this case than at the usual process temperature ( $25 \pm 5$ ) °C, when the crystal structure of the precipitate, oxohydroxonitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , is composed of oriented ingrows of plate-like (flat prismatic) crystals with the prevailing size of individual crystals in the basic plane 5–20  $\mu\text{m}$ , with the thickness about 0.1–0.3  $\mu\text{m}$  (Fig. 1b). The latter promotes capture of a large amount of solution containing admixture metals, thus the purity of the product is decreased.

At the stage of washing the basic nitrate of the composition  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with nitric acid solution with pH  $\sim 1$  or with water, this compound is hydrolyzed according to equation:



Due to recrystallization, additional purification of the product from admixture metals occurs, and the product is composed of elongated prismatic crystals with the length 5 to 50  $\mu\text{m}$ , with the cross section from  $1 \times 1$  to  $5 \times 5$   $\mu\text{m}$  (Fig. 1c).

Investigation of bismuth-containing materials processing was carried out with the metal of Vi 1 grade (GOST 10928-90, Kaztsink, Ust-Kametogorsk) with the mass fraction (in %): bismuth – 99.1; lead – 0.71; zinc –  $1.0 \cdot 10^{-3}$ ; antimony –  $1.0 \cdot 10^{-3}$ ; copper –  $3.3 \cdot 10^{-3}$ ; silver –  $1.0 \cdot 10^{-1}$ ; arsenic –  $2.0 \cdot 10^{-4}$ ; iron –  $1.0 \cdot 10^{-3}$ ; tellurium –  $1.0 \cdot 10^{-4}$ , and with the sludge obtained from processing lead bismuthide by means of electrolysis in the hydrofluorosilicic electrolyte, with the composition (in %): bismuth – 73.9; lead – 8.7; antimony –  $1.2 \cdot 10^{-2}$ ; copper –  $1.0 \cdot 10^{-1}$ ; silver –  $2.71 \cdot 10^{-1}$ ; iron –  $1.8 \cdot 10^{-2}$ ; tin –  $1.0 \cdot 10^{-2}$ .

Processing of 1.0 kg of metal bismuth was carried out by dissolving it in 2.20 L of nitric acid with the concentration of 7.2 mol/L at a temperature of 60–70 °C in the presence of 940 g of ammonium nitrate for 3 h. The concentration of nitric oxides in the gas phase did not exceed 0.01 %. The resulting solution with bismuth concentration 438 g/L was 2-fold diluted with water, then the solution of ammonium carbonate with the concentration of 2.5 mol/L was added during mixing at a temperature of 55 °C to reach pH 0.9 in the mixture. The precipitate of basic bismuth nitrate was filtered, washed with 6.0 L of nitric acid solution with the concentration of 0.1 mol/L at a temperature of 60 °C, two times with water, dried at a temperature of 100 °C for 2 h, and annealed to form oxide at a temperature of 650 °C for 4 h.

Bismuth was additionally precipitated from the solution by adding a solution of ammonium carbonate to reach pH 3.0 at a

temperature of 55 °C. The precipitate of basic bismuth nitrate was filtered and directed to the stage of dissolution of metal bismuth. The solution of ammonium nitrate was purified from admixture metals by adding the solution of ammonium carbonate to reach pH 8.0, filtered, and directed to the stage of metal bismuth dissolution. The composition of this solution was (mg/L): 0.4 bismuth; 3.2 lead; 0.15 silver; 0.05 copper.

Annealing of basic bismuth nitrate at a temperature of 650 °C resulted in obtaining 1.05 kg of bismuth oxide with the mass fraction of the major substance 99.6 %, with impurities (in %): nitrogen – < 0.005; sulphates – < 0.001; chlorides – < 0.001; iron – 0.0008; calcium – 0.0006; magnesium – 0.0006; sodium – 0.0005; copper – 0.0005; lead – 0.0008; silver – 0.0006, which meets the requirements of GOST 10216-75 for the chemically pure (Kh. Ch.) reagent grade. The direct recovery of bismuth into oxide from processing metal bismuth of Vi 1 grade is 95.3 %.

Processing of 1.0 kg of bismuth-containing sludge was carried out by dissolving it in 2.0 L of nitric acid with the concentration of 7.0 mol/L at a temperature of 60–70 °C in the presence of 900 g of ammonium nitrate for 2 h. The resulting solution with bismuth concentration 390 g/L was 2-fold diluted with water, and

subsequent processing of the solution to obtain bismuth oxide was carried out similarly to the case of metal bismuth processing. Bismuth oxide was obtained in the amount of 0.780 kg, with the mass fraction of the major substance 99.6 %, with impurities (in %): nitrogen – < 0.005; sulfates – < 0.001; chlorides – < 0.001; iron – 0.0009; calcium – 0.0006; magnesium – 0.0006; sodium – 0.0005; copper – 0.0005; lead – 0.001; silver – 0.0008, which meets the requirements of GOST 10216-75 for the chemically pure (Kh. Ch.) reagent grade. Direct recovery of bismuth into oxide from bismuth-containing sludge processing is 94.8 %.

### Conclusions

It is demonstrated that hydrolytic processing of metal bismuth of Vi 1 grade and sludges obtained by electrolysis of lead bismuthide allows obtaining high-purity bismuth oxide. As a result of the dissolution of these products in nitric acid in the presence of ammonium nitrate, the evolution of toxic nitric oxides in the gas phase is successfully eliminated. Hydrolytic processing of metal bismuth and its sludge allows complete use of bismuth and the solution of ammonium nitrate in the process of bismuth oxide production.

### References

- 1 Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
- 2 Yukhin Yu. M., Mikhaylov Yu. I. Chemistry of Bismuth Compounds and Materials. Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, 2001. (In Russ.).
- 3 Karyakin Yu. V., Angelov I. I. Pure Chemical Substances. Moscow, Khimiya, 1974. (In Russ.).
- 4 Yukhin Yu. M., Baryshnikov N. V., Afonina L. I. et al. Obtaining bismuth oxide according to hydrolytic technology, *Tsvetnye Metally*. 1989, No. 12. P. 37–41. (In Russ.).
- 5 Polyvyanny I. R., Ablanov A. D., Batyrbekova S. A. Bismuth. Alma-Ata, Nauka, 1989. (In Russ.).
- 6 Dyakov V. E. Production of Bismuth and Antimony from Tin-Containing Raw Materials. Moscow, BIBLIO-GLOBUS, 2020. (In Russ.).
- 7 Delimarskiy Yu. K., Zarubitskiy O. G., Belenkiy B. S. et al. Electrolytic separation of lead bismuthide in melts. *Tsvetnaya Metallurgiya*. 1996, No. 24. P. 19–23. (In Russ.).

# КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА

*Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Тимакова Е.В.*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

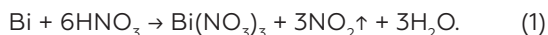
Мировое потребление висмута составляет 17–21 тысяч тонн в год, при этом порядка 29 % висмута используется в виде оксида [1]. Слоистые соединения на основе оксида висмута (титанаты, ниобаты, силикаты, германаты, ванадаты, ферриты, молибдаты и др.) обладают акустическими, сцинтилляционными, сверхпроводящими, каталитическими, сегнето- пьезо-, фото-, магнитоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в материаловедении для многоцелевого применения [2].

Получают оксид висмута из металла марки Ви 1 (не менее 98,0 % висмута) путем растворения гранул металла в азотной кислоте с последующей гидролитической очисткой висмута от сопутствующих примесей осаждением его в виде основного нитрата и прокаливанием основного нитрата висмута до оксида при температуре 650–680 °С [3, 4]. В свою очередь металлический висмут марки Ви 1 получают обычно при производстве свинца по схеме: агломерация – шахтная плавка – рафинирование. При этом висмут концентрируется в свинце. В процессе рафинирования черного свинца на стадии выделения из него висмута получают полупродукт – висмутистый свинец, который является основным продуктом при получении висмута. В процессе пирометаллургической переработки черного свинца получают свинцово-висмутовый сплав, содержащий 8–15 % висмута. Висмутистый свинец получают также при пирометаллургической переработке медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов [5, 6].

Висмутистый свинец перерабатывают электролизом в кремнефтористоводородном электролите с получением висмутовых шламов (85–90 % Ви) и черного свинца [5]. Процесс электролиза продолжителен (6–7 суток), а полученные продукты требуют дальнейшего рафинирования от меди, свинца и серебра с помощью серы, а также от сурьмы, теллура и мышьяка с помощью каустической соды. Показана также возможность переработки свинцово-висмутового сплава путем переплавки под слоем электролита  $PbCl_2 - ZnCl_2 - KCl - NaCl$  [6, 7].

Одним из лучших растворителей висмута и его сплавов является азотная кислота.

Растворение висмутсодержащих материалов проводят обычно в азотной кислоте с концентрацией 7–8 моль/л. При этом порядка 50 % кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а процесс растворения может быть описан уравнением [3]:

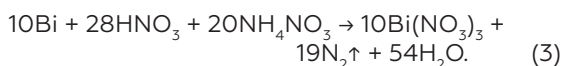


Для получения растворов солей висмута, на наш взгляд, целесообразно предварительно переводить металлический висмут в оксид, поскольку реакция растворения оксида висмута протекает по уравнению:



Окисление металлического висмута может быть проведено путем введения в расплав при перемешивании 10–30 % оксида висмута, карбоната натрия или аммония при температуре (350±50) °С с последующим повышением температуры до (600±50) °С.

Выделение в газовую фазу оксидов азота может быть устранено также при растворении металлического висмута в азотной кислоте с концентрацией 7-8 моль/л в присутствии нитрата аммония (400 г/л) по реакции:



При этом удается снизить выделение в газовую фазу оксидов азота с 66,0 % до менее 0,01 %.

Очистку висмута от примесных металлов осуществляют обычно на стадии гидролиза при добавлении к раствору нитрата висмута раствора щелочного реагента. При осаждении висмута из нитратных растворов добавлением щелочных реагентов (водного раствора аммиака, едкого натра, карбонатов натрия или аммония) степень извлечения висмута ( $R$ ) в осадок существенно зависит от pH среды, температуры процесса и практически не зависит от природы щелочного реагента [4]. С ростом pH степень извлечения висмута в осадок увеличивается и при pH 0,8–1 и температуре процесса 20–25 °С составляет 93–97 % (остаточная концентрация висмута в растворе 10–5 г/л). Повышение температуры процесса способствует тому, что количественное осаждение висмута достигается при меньших значениях pH и при 60 °С в об-

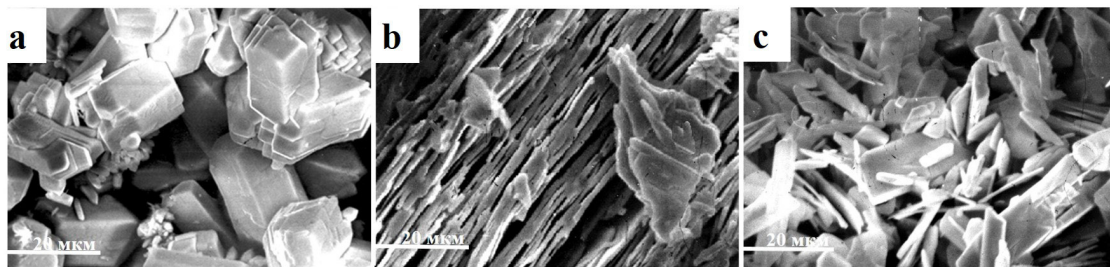


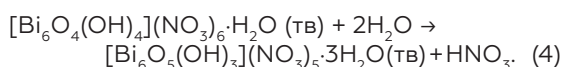
Рис. 1. Микрофотографии продуктов осаждения висмута из растворов азотной кислоты: а – pH 0,7, 60 °С; б – pH 0,7, 20 °С; в – после промывки продуктов осаждения водой, 20 °С

ласти pH 0,8–1,0  $R$  составляет 97–99 % (остаточная концентрация висмута в растворе 5–2 г/л). Увеличение pH раствора до 3 позволяет достичь практически полного ( $R = 99,99$  %) осаждения висмута (остаточная концентрация висмута в растворе ~ 0,03 г/л).

Исследования по влиянию природы щелочного реагента и температуры процесса на состав и чистоту продуктов гидролиза висмутсодержащих нитратных растворов позволили заключить, что требованиям чистоты конечного продукта отвечает осаждение висмута из данных растворов в области pH 0,7–1,0 при температуре не менее 50 °С с использованием в качестве щелочного реагента растворов карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л.

Гидролиз при повышенной температуре (~ 50 °С) в области pH 0,2–1,1 позволяет получать легкофильтруемый крупнокристаллический осадок основного нитрата висмута и эффективно его отделять от раствора, содержащего примесные металлы. Осаждаемый при этом оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представляет собой хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 10–30 мкм, а по толщине 10–20 мкм (рис. 1а). Отстаивание растворов и фильтрация осадка протекают в этом случае приблизительно в 5 раз быстрее, чем при обычной температуре процесса (25±5) °С, когда кристаллическая структура осадка – оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – представляет собой ориентированные сростки пластинчатых (плоскопризматических) кристаллов с преобладающим размером в базисной плоскости кристаллов-индивидов 5–20 мкм, а по толщине порядка 0,1–0,3 мкм (рис. 1б). Последнее способствует захвату большого количества раствора, содержащего примесные металлы, и соответственно снижает чистоту продукта.

На стадии промывки основного нитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  азотнокислым раствором с pH ~ 1 или водой имеет место его гидролиз по уравнению:



При этом в связи с перекристаллизацией имеет место дополнительная очистка продукта от примесных металлов и он представляет собой удлиненно-призматические кристаллы длиной от 5 до 50 мкм, в поперечном сечении от 1х1 до 5х5 мкм (рис. 1в).

Исследования по переработке висмутсодержащих материалов проводили на металле марки Ви1 ГОСТ 10928-90 ТОО «Казцинк», г. Усть-Каменогорск с массовой долей (в %): висмут – 99,1; свинец – 0,71; цинк –  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; сурьма –  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; медь –  $3,3 \cdot 10^{-3}$ ; серебро –  $1,0 \cdot 10^{-1}$ ; мышьяк –  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ; железо –  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; теллур –  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , а также на шламе, полученном в результате переработки висмутистого свинца электролизом в кремнефтористоводородном электролите состава (в %): висмут – 73,9; свинец – 8,7; сурьма –  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ; медь –  $1,0 \cdot 10^{-1}$ ; серебро –  $2,71 \cdot 10^{-1}$ ; железо –  $1,8 \cdot 10^{-2}$ ; олово –  $1,0 \cdot 10^{-2}$ .

Переработку 1,0 кг металлического висмута проводили путем его растворения в 2,20 л азотной кислоты с концентрацией 7,2 моль/л при температуре 60–70 °С в присутствии 940 г нитрата аммония в течение 3 ч. При этом концентрация оксидов азота в газовой фазе не превышала 0,01 %. Полученный раствор с концентрацией висмута 438 г/л разбавляли в два раза водой, добавляли к нему при перемешивании раствор карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л при температуре 55 °С до pH смеси 0,9. Осадок висмута нитрата основного фильтровали, промывали 6,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л при температуре 60 °С, двукратно водой, сушили при температуре 100 °С в течение 2 ч и прокаливали до оксида при температуре 650 °С в течение 4 ч.

Висмут доосаждали из раствора добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 3,0 при температуре 55 °С. Осадок висмута нитрата основного фильтровали и направляли на стадию растворения металлического висмута. Раствор нитрата аммония очищали от примесных металлов добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 8,0, фильтровали и направляли раствор с содержанием (мг/л): 0,4 висмута; 3,2 свинца; 0,15 серебра; 0,05 меди на стадию растворения металлического висмута.

Прокаливанием висмута нитрата основного при температуре 650 °С получено 1,05 кг оксида висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты – < 0,001; хлориды – < 0,001; железо – 0,0008; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец – 0,0008; серебро – 0,0006, что соответствует требованиям ГОСТ 10216-75 для квалификации «хч». Прямое извлечение висмута в оксид при переработке металлического висмута марки Ви 1 составляет 95,3 %.

Переработку 1,0 кг висмутсодержащего шлама проводили путем его растворения в 2,0 л азотной кислоты с концентрацией 7,0 моль/л при температуре 60–70 °С в присутствии 900 г нитрата аммония в течение 2 ч. Полученный раствор с концентрацией висмута 390 г/л разбавляли в два раза водой и дальнейшую переработку раствора с получением оксида висмута проводили также как и при переработке металлического висмута. Получено 0,780 кг оксида висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты – < 0,001; хлориды – < 0,001; железо – 0,0009; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец –

0,001; серебро – 0,0008, что соответствует требованиям ГОСТ 10216-75 для квалификации «хч». Прямое извлечение висмута в оксид при переработке висмутсодержащего шлама составляет 94,8 %.

## Выводы

Показано, что гидролитическая переработка металлического висмута марки Ви1 и шламов, получаемых в процессе электролиза висмутистого свинца позволяет получать оксид висмута высокой чистоты. В результате растворения данных продуктов в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония удается устранить выделение в газовую фазу токсичных оксидов азота. Гидролитическая переработка металлического висмута и его шламов позволяет полностью использовать висмут и раствор нитрата аммония в процессе производства оксида висмута.

## Список литературы

- 1 Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
- 2 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001. 360 с.
- 3 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 4 Юхин Ю.М., Барышников Н.В., Афонина Л.И. и др. Получение оксида висмута по гидролитической технологии // Цветные металлы. 1989, № 12. С. 37–41.
- 5 Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 316 с.
- 6 Дьяков В.Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. Москва: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020. 164 с.
- 7 Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г., Беленький Б.С. и др. Электролитическое разделение висмутистого свинца в расплавах // Цветная металлургия. 1996, № 24. С. 19–23.

# RATIONALE FOR SELECTION OF LOW-HEAT FEED PROCESSING TECHNOLOGY

*Krupnov L.V.<sup>1</sup>, Ozerov S.S.<sup>2</sup>, Midyukov D.O.<sup>1</sup>, Malakhov P.V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>PJSC "MMC "NORILSK NICKEL", the Polar Division, Norilsk, Russia

<sup>2</sup>Gipronickel Institute, Saint-Petersburg, Russia

**Abstract.** As is well known, the main autogenous units widely used for processing of high-grade copper, copper-nickel, copper-lead sulfide ores fall into two general classes, namely flash smelting and bath smelting, that combine the entire palette of various design solutions. Heated debates concerning optimal type of unit are still underway among practicing engineers that operate such units, as well as among scientists whose expertise is applied in this area.

With availability of traditional raw materials for processing in such units changing, and growing environmental requirements of the society, such disputes exacerbate, no longer being a matter of merely personal preferences. Against the background of deteriorating mineral resources bases of companies that operate such main units and/or intend to expand/modernize their production facilities, the correct choice of the head unit type essentially defines whether the plant will be operating profitably (or simply be operating) in the market on a mid-term and long-term horizon.

This paper is an attempt of a scientifically based assessment of selection of the unit as illustrated by two classical representatives of the respective classes, the Outokumpu Flash Smelting Furnace and bath smelting Vanyukov's furnace. The evaluation criteria are based on more than 10 years of operation experience retrospectively, calculations of heat balances for various types of feed, and current requirements concerning greenhouse gases (GHG) emissions reduction.

**Key words:** mineral resources base, autogenous units, low-heat feed, Flash Smelting Furnace, Vanyukov's Furnace, greenhouse gases.

# ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

*Крупнов Л.В.<sup>1</sup>, Малахов П.В.<sup>1</sup>, Озеров С.С.<sup>2</sup>, Мидюков Д.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Институт «Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация** Как известно головные автогенные агрегаты, широко применяемые для переработки богатых медных, медно-никелевых, медно-свинцовых сульфидных руд, делятся на два общих класса, которые объединяют всю палитру их конструктивных решений – плавки во взвешенном состоянии и плавки в жидкой ванне. До сих пор в среде инженеров-практиков, эксплуатирующих подобные агрегаты, а также ученых, чьи профессиональные интересы находят свое применение в этой области, идут горячие споры какой тип агрегата является более предпочтительным.

Меняющаяся ситуация с доступностью традиционного сырья для переработки в такого вида агрегатах, а также ужесточающиеся экологические требования со стороны общества, обострила эти споры, которые до этого носили вид по существу личных предпочтений. На фоне ухудшающегося состояния минерально-сырьевой базы компаний эксплуатирующих подобные типы головных агрегатов и, или собирающихся проводить расширение, реконструкцию своих производств правильный выбор типа головного агрегата по существу является залогом того будет ли это предприятие рентабельно работать (и работать вообще) на рынке в среднесрочной и долгосрочной перспективе.

В данной работе авторы попытались дать научно-обоснованную оценку выбора агрегата на примере классических агрегатов, каждого в своем классе – печи взвешенной плавки Оутокумпу и печи в жидкой ванне Ванюкова. Данные критерии оценки базируются на опыте их эксплуатации в ретроспективе более 10 лет, расчетов тепловых балансов различного вида сырья и современных требования по сокращению эмиссии парниковых газов (ПГ).

**Ключевые слова:** минерально-сырьевая база, низкоэнергетическое сырье, печь взвешенной плавки, печь Ванюкова, парниковые газы.

Анализ тенденций изменения мировых ресурсов никеля по состоянию дел на 2011 г представлена в работе Г. Мадда и др. (2011 г) «Детальная оценка тенденций и обеспеченности мировыми никелевыми ресурсами» [1], где показано, в частности, что мировые ресурсы никеля, несмотря на увеличение производства никеля, продолжали/продолжают расти на фоне снижения бортового содержания и сортности руды, а также роста осознания экологических проблем и других вопросов. Основную часть никеля (64% в 2011 г) получали из сульфидных руд, но основную часть (59,5%) ресурсов вмещали латеритовые месторождения.

Хорошо также известны оценки ресурсов разных металлов и минералов Геологической службы США - United States Geological Survey (USGS). USGS дает оценку запасов по известным промышленным (рентабельным) месторождениям (economic deposits). К этим запасам прибавляются непромышленные (условно рентабельные – Subeconomic) и нерентабельные проекты и получается база запасов (данные по базе запасов не публикуются, начиная с 2009 г). Запасы в варианте USGS являются полной оценкой запасов, например, никеля и если судить по данным отчетам можно утверждать близя-

щемся их исчерпанию. Речь идет в первую очередь о ресурсах с рентабельно извлекаемым никелем на базе текущих и прогнозных технологических и экономических факторов. Такую тенденцию хорошо иллюстрируют данные, представленные в таблице 1.

Так, например, в 2015 г в связи с предстоящим ужесточением требований по выбросам SO<sub>2</sub> и твердых частиц в атмосферу Vale объявила о предстоящем закрытии плавильно-рафинировочного комплекса Thompson, мотивируя это решение следующими обстоятельствами: необходимостью вложения неприемлемо больших для компании средств в обеспечение нормативов по выбросам в атмосферу (снижение выбросов SO<sub>2</sub> почти на 88%) и недостаточными объемами добычи сырья в Манитобе для обеспечения загрузки предприятия в будущем, в отсутствие поставок с рудника Voisey's Bay. Окончательное закрытие комплекса Thompson состоялось в 2018 г

Не обошли эти тенденции и предприятия России [2,3] В частности, аналогичная ситуация складывается с сырьевой базой в Заполярном Филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» (далее – ЗФ). Так, если в 2013 году объем добычи богатых руд в ЗФ был сопоставим с объемом добычи вкрапленных

**Таблица 1 - Рудные запасы, дополнительные ресурсы, суммарная добыча по некоторым никелевым проектам (по состоянию дел на 2011 г.)**

Проект	Операц. период	Запасы руды	Дополн.минеральн ресурсы	Накопленный объем производства
Район Kambalda, Австралия	1967-2011	1966: 1,93 млн т с 4,15%Ni 2011: 4,788 млн т с 3,43%Ni	2011: 18,791 млн т с 2,07%Ni	1966-2011: ~50,20 млн т с 3,10%Ni
Savannah/Sally Malay Австралия	2004-2011	2003: 3,42 млн т с 1,56%Ni 2011: 4,579 млн т с 1,28%Ni	2003: 0,32 млн т с 3,67%Ni 2011: 0,686 млн т с 3,2%Ni	2003-2011: 5,060 млн т с 1,29%Ni
Murrin Murrin, Австралия	1999-2011	Латерит. 1996: 117,4 млн т с 1,02%Ni 2011: 186,2 млн т с 1,00%Ni	1996: 7,9 млн т с 1,02%Ni 2011: 81,79 млн т с 1,00%Ni	1999-2011: ~30,5 млн т с ~1,34%Ni
Greenvale-Brolga, Австралия	1974-1995	1974: 45 млн т с 1,57%Ni	<i>Недавние изыскания выявили новые минер.ресурсы</i>	1974-1995: 31,26 млн т с 1,41%Ni
Lynn Lake, Канада	1953-1976	1952: 12,75 млн т с 1,223%Ni	<i>Недавно Corazon Mining обнаружила новые минер. ресурсы</i>	1953-1976: 20,16 млн т с 0,98%Ni
Thompson (Vale), Канада	1961-2011	1960: 22,68 млн т с 2,67%Ni 2011: 27,6 млн т с 1,75%Ni	Vale приводит только оценку запасов	1961-2011: ~119,1 млн т с ~2,19% Ni
Sudbury (Vale), Канада	1886-2011	1916:60,33 млн т с ~2,0%Ni 2011: 105,4 млн т с 1,17%Ni	Vale приводит только оценку запасов	1916-2011: 811,6 млн т с 1,30%Ni
Sudbury (Glen-core), Канада	1929-2011	1929: 1,24 млн т с 2,97%Ni 2011: 18,11 млн т с 1,39%Ni	2011: 32,68 млн т с 2,29% Ni	1929-2011: 153,83 млн т с 1,43% Ni
Raglan, (Glen-core), Канада	1998-2011	1993: 18,1 млн т с 3,13%Ni 2011: 9,43 млн т с 3,07%Ni	2011: 23,07 млн т с 3,10% Ni	1993-2011: 14,29 млн т с 2,78% Ni
Giant Hope/Giant Mascot, Канада	1959-1974	1957: 1,2 млн т с 1,39%Ni		1959-1974: 4,08 млн т с 0,80%Ni
Codemin, Бразилия	1982-2011	Латерит. 2001: 5,4 млн т с 1,37% Ni 2011: 4,6 млн т с 1,35% Ni	2001: 8,5 млн т с 1,26%Ni 2011: 6,0 млн т с 1,25%Ni	2001-2011: 5,62 млн т с 1,81%Ni
Loma de Níquel, Венесуэла	2001-2011	Латерит. 2001: 41,4 млн т с 1,48%Ni 2011: 4,6 млн т с 1,48%Ni	2001: 4,3 млн т с 1,46%Ni 2011: 7,4 млн т с 1,33%Ni	2001-2011: 10,87 млн т с 1,64%Ni

Примечание: курсивом - рудники, закрытые к 2011 г. (на момент составления таблицы).

руд, то к 2030 году ожидается двукратное превышение объема добычи вкрапленных руд над богатыми, а начиная с 40-го года – семикратное. Что в свою очередь отображает и динамика изменения производства никеля из типов руд – снижение производства никеля из богатых руд с 2035 года (рис. 1).

При переработки прогнозной шихты руд ожидается получение никелевого концентрата с низким содержанием целевых

компонентов и серы, и высоким содержанием компонентов пустой породы. (Табл. 2).

Снижение качества рудных концентратов, с точки зрения их автогенности, а также все большее вовлечение низкосернистого техногенного сырья с большой долей тугоплавких компонентов ставит перед металлургами серьезный вызов с точки зрения выбора конструкций головных плавильных агрегатов для переработки



**Таблица 2. Усредненный качественный состав прогнозного сырья, %.**

Ni	Cu	Co	S	Fe	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
3-4	2-3	0,140-0,150	18-21	37-40	3-4	2-4	9-13

**Динамика изменения структуры добываемой руды**

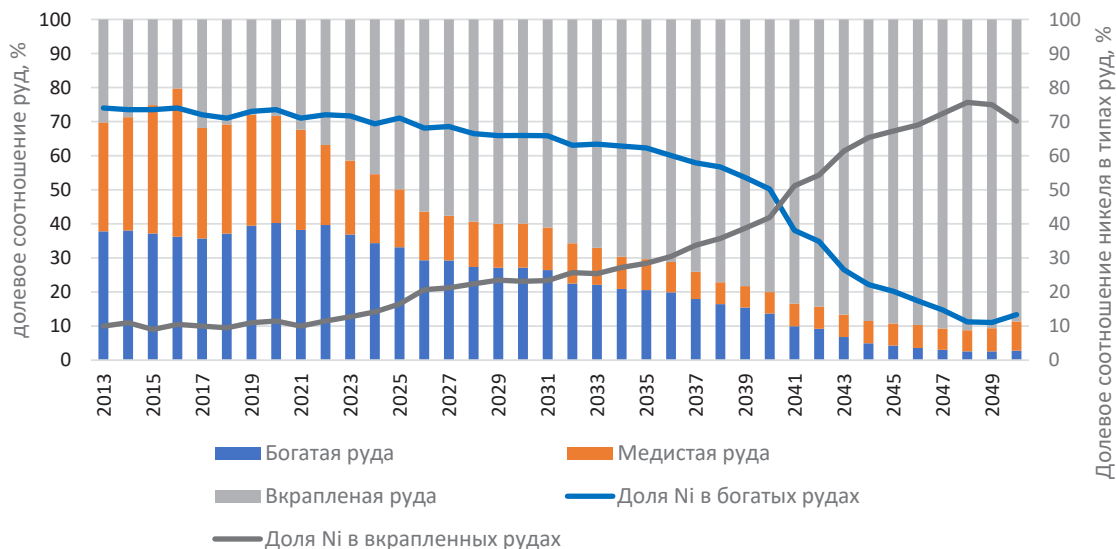


Рисунок 1 – Долевое соотношение богатых, медистых и вкрапленных руд в ЗФ

такого рода сырья. Кроме того, в настоящее время многое определяет необходимость снизить или по крайней мере не увеличивать эмиссию парниковых газов (ПГ) [7].

С учетом обозначенных целей ПАО «ГМК «Норильский никель» по поддержанию абсолютного объема CO<sub>2</sub> выбросов (Охвата 1+2) на уровне 10 млн тонн. [4] стоит актуальная задача по выбору оптимальной технологии переработки концентрата, с точки зрения как экологических, так и экономических аспектов.

**Таблица 3 – Удельное потребление природного газа**

Расход природного газа, тыс.м <sup>3</sup> /т		
ПВП	ПВ (а)	ПВ (б)
0,923 (0,495)*	0,588	0,441

\*Удельное потребление в случае предварительной сушки концентратов на паровой сушилке. В настоящее время не реализованный проект.

В настоящее время основная масса перерабатываемых в мире никелевых, медных и медно-никелевых концентратов перерабатывается в автогенных агрегатах, которые в свою очередь делятся на два общих класса – плавки в жидкой ванне и плавки во взвешенном состоянии. Классическим агре-

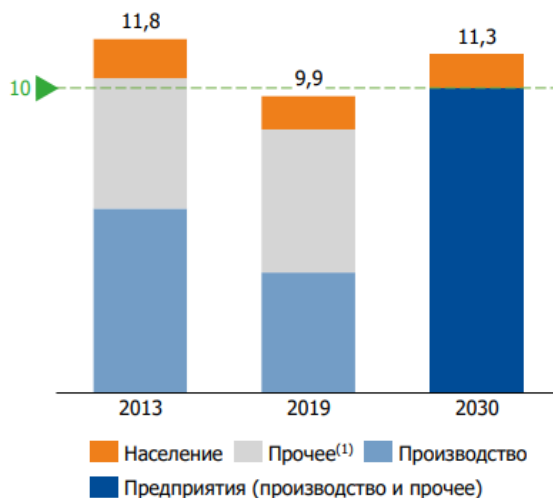
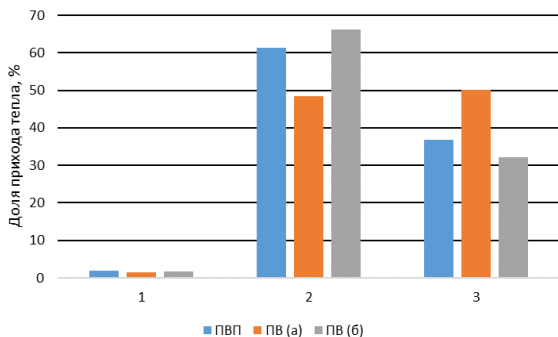
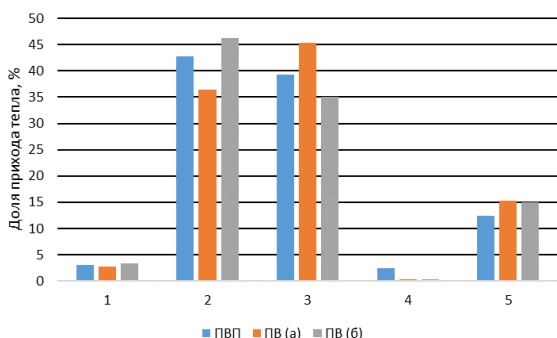


Рис.2 Динамика изменения объема выбросов парниковых газов предприятиями группы Норникеля, млн т CO<sub>2</sub>-эquiv.



1 – физическое тепло твердых материалов и дутья;  
 2 – тепловой эффект процесса;  
 3 – тепло от сжигания природного газа

Рисунок 3 – Поступление тепла



1 – физическое тепло штейна;  
 2 – физическое тепло шлака;  
 3 – физическое тепло отходящих газов;  
 4 – физическое тепло пыли;  
 5 – теплопотери агрегата;

Рисунок 4 – Расход тепла

гатами и наиболее распространёнными в обоих классах являются печь взвешенной плавки Оутокумпу и печь в жидкой ванне Ванюкова. Оба эти агрегата представлены и в Норильске, причем уже накоплен большой опыт их эксплуатации в режимах при различных составах сырья.

Ретроспективный анализ устойчивости работы этих двух типов агрегатов представленный в работах [5,6] показал несомненные преимущества печи Ванюкова по сравнению с ПВП по такому показателю как настылеобразование в различных внутрепечных локациях и соответственно устойчивую работу этого агрегата с более высоким коэффициентом использования.

Дело в том, что автогенность протекания процесса в обоих агрегатах определяется вещественным составом перерабатываемой шихты, т.е. наличием в ней достаточного количества сульфидов. Косвенной характеристикой приемлемой с точки зрения автогенности концентратов является содержание в них серы, которое должно находиться на уровне  $\approx 25\%$ . При снижении содержания серы ниже этого порогового значения режимы работы печей переходят в полуавтогенный процесс, где дефицит тепла может составлять до 8% и более, и его компенсация требует сжигания углеводородного топлива.

Расчеты теплового баланса при переработки перспективной шихты для обоих типов агрегатов представлены в виде диаграммы на рисунках 3 и 4.<sup>1</sup>

1 Влажность шихты, поступающей на плавку по варианту ПВ (а) – составляет – 12 %, по варианту ПВ (б) – 3 %

Как мы видим при переработке сырья с содержанием серы на уровне 20 % образуется существенный дефицит тепла 32-50 %, который, однако, не равен для разных типов агрегатов.

Переработка концентратов во взвешенном состоянии требует их глубокого обезвоживания. Содержание влаги в шихте для печей ПВП должно составлять не более 0,2%, в то время как для печей ПВ достаточно иметь 5% влаги, причем обезвоживание их ниже этого значения даже нежелательно с точки зрения пылевывоса.

Таким образом формируется существенно разное удельное потребление природного газа для этих двух агрегатов, как для поддержания теплового баланса, так и подготовки самой шихты. Удельной потребление природного газа на 1 тонну штейна приведено в таблице 3.

Это в свою очередь формирует совершенно различную эмиссию ПГ для этих двух агрегатов. Так расчеты показали, что для ПВП удельный выброс  $\text{CO}_2$  –эquiv. составляет 2,90 (2,37) на тонну штейна, а для ПВ всего лишь 2,25  $\text{CO}_2$  –эquiv. на тонну штейна.

Кроме того, этот же показатель во многом определяет различную экономическую эффективность для двух разных типов агрегатов. С учетом необходимости содержать весомый по капитальным и операционным затратам передел обезвоживания и глубокой сушки концентрата и флюса взвешенная плавка проигрывает по сравнению с плавкой жидкой ванне.

## Выводы

1. Анализ устойчивости работы двух различных типов агрегатов при переработке низкоавтогенного сырья показал несомненную устойчивость плавки в жидкой ванне по сравнению с плавкой во взвешенном состоянии.
2. Плавка в низкоавтогенного сырья в печи Ванюкова приводит к меньшей эмиссии ПГ по сравнению с ПВП. Причиной является лучший тепло- и массообмен, и отсутствие необходимости глубокой сушки сырья;
3. Экономика передела взвешенной плавки также проигрывает переделу плавки в печи Ванюкова.  
  
P.S. Эти оценки привели к решению развивать плавильные мощности Надеждинского металлургического завода им. Б.И. Колесникова, а именно строительство третьей технологической линии, на базе печей плавки в жидкой ванне Ванюкова.

## Список литературы

- 1 Gavin M.Mudd, Simon M.Jowitt. A detailed assessment of global nickel resource trends and endowments. *Economic Geology*, 2014, v.109, pp 1813-1841,
- 2 **Копылов В. В.** Опыт эффективной переработки труднообогатимых руд на обогатительной фабрике АО «Кольская ГМК» / Копылов В. В. и др. / «Цветные металлы». 2020. № 3. С. 15-21. DOI: 10.17580/tsm.2020.03.02;
- 3 **Крупнов Л.В.** Ухудшение качества минерально-сырьевой базы горно-металлургических компаний – вызов 21 века/ Крупнов Л.В. Мидюков Д.О., Малахов П.В./ XXX Международный симпозиум «Неделя Горняка 2022», Пленарная секция «Обогащение и глубокая переработка полезных ископаемых», 1февраля 2022, Москва/ Эл.ресурс <http://minersweek>;
- 4 Норильский никель» ESG презентация. июнь 2022 / [г.Norilsk Nickel ESG presentation 2021\\_RUS\\_public.pdf \(nornickel.ru\)](http://nornickel.ru)
- 5 **Марчук Р.А.** Практика работы печей взвешенной плавки в компании «Норникель» в условиях переработки мелкодисперсного сырья с пониженным энергетическим потенциалом/ Марчук Р. А., Крупнов Л.В., Моргослеп В. И., Румянцев Д. В./ Цветные металлы - 2020. №6, С. 47-54;
- 6 **Крупнов Л.В.** Практика работы автогенных агрегатов в ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» в условиях переработки сырья с пониженным энергетическим потенциалом/ Крупнов Л.В., Малахов П.В., Озеров С.С., Цымбулов Л.Б./ Цветные металлы - 2022. №2, С 39-47
- 7 **М.А. Юлкин**/Глобальная декарбонизация и ее влияние на экономику России/ эл. ресурс, IGCE\_06022019, 17.01.2019, Server at downloads.igce

# ASSOCIATIONS OF MICROORGANISMS USED IN BIOTECHNOLOGICAL PROCESSES AT THE OLIMPIADA GOLD PROCESSING PLANT

*Belyi A.V.<sup>1</sup>, Solopova N.V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Polyus Krasnoyarsk Research Center (Polyus Krasnoyarsk JSC),  
Krasnoyarsk, Russian Federation

Recovery of metals from sulfide ores and concentrates is based on the activity of chemolithotrophic bacteria that transform insoluble metal sulfides into soluble metal sulfates.

In terms of bacterial leaching, gold ores and gold industry products are of most interest. Over recent years, the gold industry has seen an ever-growing use of refractory arsenic-containing ores in treatment. Gold in such ores is finely disseminated in arsenopyrite and pyrite and is poorly amenable from the perspective of processing but accessible by bacterial oxidation.

Sulfide gold concentrates are processed with BIONORD® technology at Olimpiada mine based on two-stage tank biooxidation of gold arsenic concentrates using associations of mesophilic, acidophilic bacteria with pH ~ 2.0 acidity level maintained in stage 1 input reactors and stage 2 advanced oxidation reactors.

A number of acidophilic associations of moderately thermophilic microorganisms are known to have been retrieved from commercial-scale sulfide concentrate biooxidation reactors. The natural bacterial association used at Olimpiada mine was retrieved from commercial-scale reactors containing associations of moderately thermophilic microorganisms performing sustainably against fluctuating process parameters of the biooxidation reactor slurry with strains containing bacteria such as *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidiphilium cryptum*, *Leptospirillum ferriphilum*, and archaea *Ferroplasma acidiphilum*, which, due to their iron- and sulfur-oxidizing properties, enhance the association's activity rate. The microorganisms were deposited in the Kurchatov Institute Scientific Center – Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (GosNII Genetika). *Acidithiobacillus thiooxidans* deposition certificate #13655 dated 14 October 2020, *Acidiphilium cryptum* deposition certificate #13776 dated 14 October 2020, *Leptospirillum ferriphilum* deposition certificate #13777 dated 14 October 2020, *Ferroplasma acidiphilum* deposition certificate #13654 dated 14 October 2020 [1].

Within order to reduce the elemental sulfur content in biocake and consequently reduce the cyanide consumption rate, we tested some process techniques involving handling associations of microorganisms that can oxidize elemental sulfur and its by-products at neutral pH to advance the oxidation of antimony sulfides and elemental sulfur. This was the thermophilic neutrophilic association we obtained, with *Thermithiobacillus tepidarius* being its dominant neutral sulfur-oxidizing strain. The strain was deposited in the Kurchatov Institute Scientific Center – Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (GosNII Genetika). *Thermithiobacillus tepidarius* deposition certificate # 13778 dated 14 October 2020 [2].

Mine reclaim water treatment for thiocyanate-ion removal is required to reduce the environmental impact and the use of effluents in the water cycle. Biological techniques seem to be the most promising solution for ecosystem decontamination, as they make it possible to avoid secondary contamination of effluents with reagents used for thiocyanate-ion destruction. This technical issue can be addressed by obtaining an autotrophic bacterial strain, *Thiobacillus thioparus*, capable of thiocyanate-ion destruction. The strain was deposited in the Kurchatov Institute Scientific Center – Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (GosNII Genetika). Deposition certificate # B - 13779 dated 14 October 2020 [3].

RF Patent # 2758086 dated 24 February 2021 – Association of microorganisms *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidiphilium cryptum*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Ferroplasma acidiphilum* for oxidation of sulfide gold concentrate.

RF Patent # 2758291 dated 17 March 2021 – Strain of *Thiobacillus thioparus* bacteria used to remove thiocyanate-ion from industrial reclaim water.

RF Patent # 2756647 dated 17 March 2021 – Strain of *Thermithiobacillus tepidarius* for advanced oxidation of sulfur in sulfide gold-arsenic concentrate.

# АССОЦИАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЛИМПИАДИНСКОЙ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

*Белый А.В.<sup>1</sup>, Солопова Н.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Исследовательский центр АО «Полус Красноярск» (АО «Полус Красноярск»), г. Красноярск, РФ

Извлечение металлов из сульфидных руд и концентратов основано на деятельности хемолитотрофных бактерий, которые переводят нерастворимые сульфиды металлов в растворимые сульфаты металлов.

Наибольший интерес для бактериально-выщелачивания представляют руды и продукты золотодобывающей промышленности. В последние годы в ней все шире вовлекаются в переработку упорные мышьяксо-держащие руды. Золото в них тонкокраплено в арсенопирит и пирит, что представляет повышенную трудность для обработки, но доступно для окисления бактериями.

Переработка сульфидных золотосодержащих концентратов по технологии «BIONORD®» применяемая на Олимпиадинском ГОК основана на способе двухстадийного чанового бактериального окисления золотомышьяковых концентратов ассоциацией мезофильных, ацидофильных бактерий, с поддержанием уровня кислотности в загрузочных реакторах первой стадии и в реакторах доокисления второй стадии на уровне pH ~ 2,0.

Известен ряд ацидофильных ассоциаций умеренно термофильных микроорганизмов, выделенных из промышленных реакторов микробного окисления сульфидных концентратов. Естественная ассоциация применяемая на Олимпиадинском ГОК, выделена из промышленных реакторов ассоциации умеренно термофильных микроорганизмов, характеризующихся стабильностью при флуктуации технологических параметров в пульпе реакторов биоокисления и присутствием в составе штаммов бактерий *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidiphilium cryptum*, *Leptospirillum ferriphilum*, и архей *Ferroplasma acidiphilum*, которые за счет их железоокисляющих и сероокисляющих свойств способствуют повышению активности ассоциации. Микроорганизмы были депонированы в НБЦ ВКПМ НИЦ «Курчатовский институт» - ГосНИИгенетика (далее ВКПМ). *Acidithiobacillus thiooxidans* справка о депонировании №13655 от 14.10.2020, *Acidiphilium cryptum* справка о депонировании №13776 от 14.10.2020, *Leptospirillum ferriphilum* справка о депонировании №13777 от 14.10.2020, *Ferroplasma acidiphilum* справка о депонировании №13654 от 14.10.2020 [1].

В целях снижения содержания в биокеке элементарной серы и как следствие снижения расхода цианида опробованы технологические приемы с применением ассоциаций микроорганизмов, которые могут окислять элементарную серу и её промежуточные продукты при нейтральном pH для доокисления сульфидов сурьмы и элементарной серы, полученной нами термофильной нейтрофильной ассоциацией, в котором доминантным является нейтральный сероокисляющий штамм - *Thermithiobacillus tepidarius*. Штамм был депонирован в НБЦ ВКПМ НИЦ «Курчатовский институт» - ГосНИИгенетика (далее ВКПМ). *Thermithiobacillus tepidarius* справка о депонировании № 13778 от 14.10.2020 [2].

Очистка оборотных вод металлургических предприятий от тиоцианат-иона является необходимой для уменьшения негативного воздействия на окружающую среду и использования стоков в водообороте. Наиболее перспективными для очистки загрязненных экосистем являются биологические методы, так как они позволяют избежать вторичного загрязнения стоков реагентами, которые применяются для разрушения тиоцианат-иона. Данная техническая проблема решается за счет выделения автотрофного штамма бактерий *Thiobacillus thioparus*, способного к деструкции тиоцианат-иона. Штамм был депонирован в НБЦ ВКПМ НИЦ «Курчатовский институт» - ГосНИИгенетика (далее ВКПМ). Свидетельство о депонировании № В - 13779 от 14.10.2020 [3].

Патент РФ № 2758086 от 24.02.2021г. «Ассоциация микроорганизмов *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidiphilium cryptum*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Ferroplasma acidiphilum* для окисления сульфидного золотосодержащего концентрата».

Патент РФ № 2758291 от 17.03.2021г. «Штамм бактерии *Thiobacillus thioparus*, предназначенный для очистки промышленных оборотных вод от тиоцианат-иона».

Патент РФ № 2756647 от 17.03.2021 г. «Штамм *Thermithiobacillus tepidarius* для доокисления элементарной серы в остатках биоокисления сульфидного золотомышьякового концентрата».

# HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF IRON COLLECTOR CONTAINING FERROSILICON PHASES ENCAPSULING PLATINUM GROUP METALS

*Kuzas E.A.<sup>1</sup>, Golovkin D.I.<sup>1</sup>, Sandalov I.P.<sup>1</sup>, Rogozhnikov D.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Laboratory of Advanced Technologies in Non-ferrous and Ferrous Metals Raw Materials Processing, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

**Annotation.** The results of research on the hydrometallurgical processing of the iron collector, which is obtained by smelting spent automotive catalysts, are presented. To destroy the matrix of ferrosilicon, a leaching method in a mixture of HCl and HF is proposed. The parameters that ensure the minimum cake yield are determined.

**Key words:** iron collector, automotive catalyst, pgm, ferrosilicon, hydrochloric acid, hydrofluoric acid

currently, against the backdrop of tightening environmental standards, all automakers are equipping their cars with catalytic converters (automotive catalysts). They serve to oxidize the products of combustion of fuel coming from the car engine. To ensure the catalytic effect, PGM (Pt, Pd, Rh) are present in the composition of automotive catalysts. As a rule, the service life of cars significantly exceeds the service life of catalysts. Spent catalysts are dismantled and sent for processing [1, 2].

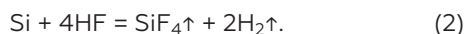
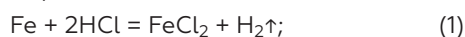
In recent decades, refineries are increasingly faced with a shortage of primary feedstock containing PGM. This forces them to use secondary raw materials, including automotive catalysts. The catalysts consist of honeycomb blocks made of aluminum and silicon oxides. Existing technologies do not allow direct hydrometallurgical processing of catalysts due to the low PGM content (0.15–0.30%) and the inertness of their base. Therefore, such raw materials are first subjected to melting on the collector, during which ferrosilicon phases encapsulating PGM can form. Next, the collector is opened by hydrometallurgical methods to obtain a cake, which is sent to the refinery.

Melting on the collector is carried out in plasma or arc furnaces [3, 4]. The advantages of plasma furnaces include the possibility of organizing a continuous melting process and low power consumption. Copper, nickel, lead, and iron are used as collector metal [5]. The use of an iron collector is preferable from an economic point of view. During the melting of catalysts, the plasma furnace is additionally loaded with: lime, quartz sand, magnetite and coke. The content of PGM in the slag does not exceed 30 g/t. In the resulting iron collector, the silicon content reaches 20%, PGM – 5%. It is crushed and transferred to the hydrometallurgical processing.

In the course of hydrometallurgical processing of the iron collector obtained in a

plasma furnace, the task is to open the ferrosilicon matrix, and concentrate PGM in a cake suitable for subsequent refining using methods of aqua regia leaching or hydrochlorination. According to the reference [6], when the content of silicon in the iron collector is up to 20%, there are no difficulties when it is dissolved in hydrochloric or sulfuric acid solutions. However, preliminary experiments on the leaching of a high-silicon iron collector showed that for any combination of influencing factors (acid concentration, temperature, process duration), the cake yield using both HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> can reach 50%, and the extraction of PGM into solution during subsequent leaching in aqua regia does not exceed 40%. This indicates an incomplete opening of the ferrosilicon matrix.

In this work, a mixture of HCl and HF was used as a leaching agent. This contributed to the destruction of not only the iron, but also the silicon component of the ferrosilicon matrix:



The purpose of this work is to determine the parameters of iron collector leaching in a mixture of HCl and HF, providing a minimum cake yield. At the same time, the consumption of HF should also be minimal to ensure the environmental friendliness of the process.

In the experiments, we used a model collector sample that does not contain PGM, which was obtained in an induction furnace. The alloy was preliminarily ground in a Pulverisette 6 planetary mill (Fritsch GmbH & Co. KG, Germany), sieved (granulometric characteristic: 100% fraction –0.5 mm) and analyzed using a PANalytical Axios MAX X-ray fluorescence spectrometer (Malvern Panalytical Ltd., the Netherlands). The chemical composition of the obtained collector, %: 63.0 Fe, 20.0 Si, 13.8 C, 3.2 others. Figure 1 shows a micrograph of the collector particles and an XRF spectrum.

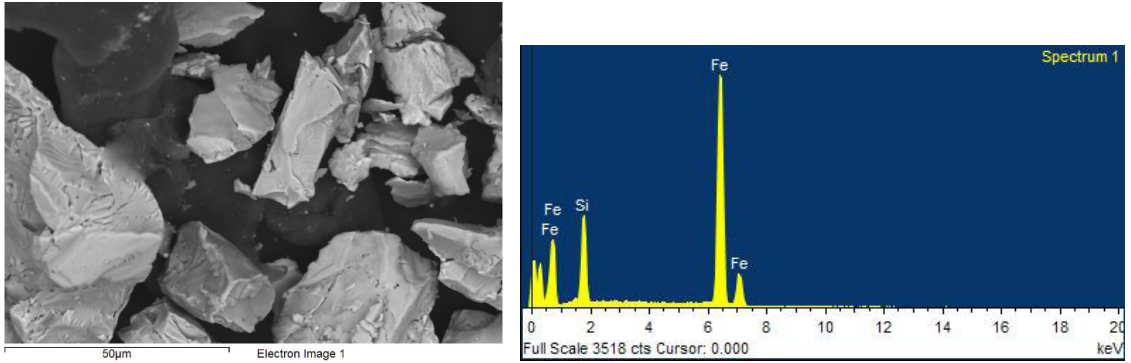


Figure 1 – Micrograph of iron collector particles and XRF spectrum

The experiments were carried out using a laboratory setup, the scheme of which is shown in Figure 2. A 15 g sample of an iron collector was placed in a beaker filled with a mixture of HCl and HF (L:S = 10:1) installed in a preheated water bath. Stirring was carried out using an overhead stirrer. All equipment in contact with the solution is made of polymeric materials (polypropylene, fluoroplastic). The resulting pulp was filtered. The cake was washed with distilled water (L:S = 3:1), dried in an oven at 80°C, weighed, and its yield was calculated.

The studies were carried out in accordance with the matrix of a complete factorial experiment of type 2<sup>4</sup> (including star points) obtained in the Statgraphics 18 (Statgraphics Technologies, Inc., the USA). The parameters and results of some experiments are shown in

Table 1. In this sample of experiments, HCl concentration was varied from 64 to 286 g/dm<sup>3</sup>, HF concentration – from 0 to 179 g/dm<sup>3</sup>, temperature – from 40 to 100 °C, process duration – from 30 to 209 min.

When processing the data, the equation for the dependence of the cake yield ( $\eta$ , %) on the experimental parameters was obtained:

$$\eta = 149,0 - 0,10 \cdot C_{\text{HCl}} - 0,29 \cdot C_{\text{HF}} - 0,95 \cdot t - 0,09 \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $C_{\text{HCl}}$  – HCl concentration, g/dm<sup>3</sup>;

$C_{\text{HF}}$  – HF concentration, g/dm<sup>3</sup>;

$t$  – temperature, °C;

$\tau$  – process duration, min.

Based on the obtained data, in descending order, temperature, HF concentration, HCl concentration and process duration have the greatest influence on cake yield minimization.

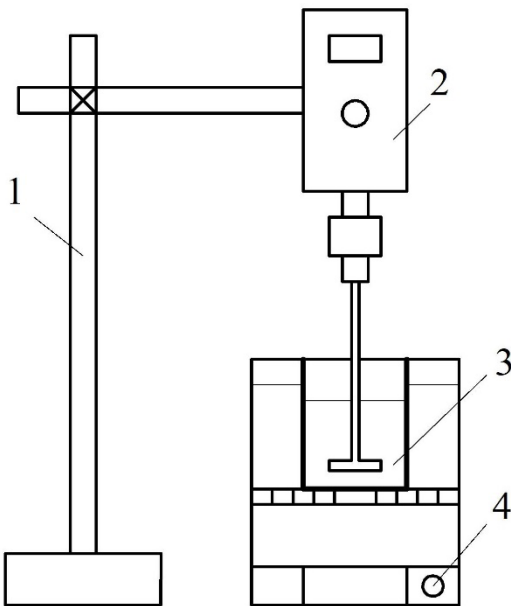


Figure 2 – Scheme of the laboratory setup  
1 – retort stand; 2 – overhead stirrer; 3 – beaker;  
4 – water bath

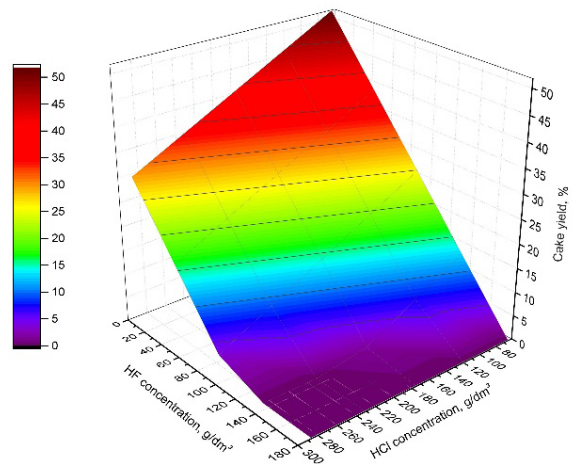


Figure 3 – Dependence of the cake yield on the concentration of HCl and HF at a temperature of 90 °C and a process time of 60 min

**Table 1 – Parameters and results of experiments**

No.	HCl concentration, g/dm <sup>3</sup>	HF concentration, g/dm <sup>3</sup>	Temperature, °C	Process duration, min	Cake yield, %
1	175	179	70	120	15,6
2	100	150	90	180	1,3
3	286	90	70	120	5,8
4	64	90	70	120	12,6
5	100	150	50	59	58,4
6	175	90	70	30	22,5
7	175	90	100	120	0,7
8	175	90	40	120	51,6
9	175	0	70	120	82,7
10	175	90	70	209	11,9

At refineries, the process of opening an iron collector, which contains a relatively low content of ferrosilicon, is usually carried out at an HCl concentration of 215 g/dm<sup>3</sup>, a temperature of 90 °C, and a duration of 60 min. In the course of preliminary studies, it was found that with a cake yield of no more than 15%, a complete opening of the collector is ensured with the possibility of extracting at least 95% of PGM into solution during subsequent aqua regia leaching. The processing of the studied sample of the iron collector under such conditions with obtaining an acceptable cake yield (no more than 15%) is possible only if the solution contains at least 74 g/dm<sup>3</sup> of HF. With an increase in the concentration of HF, a decrease in the cake yield is observed. A volumetric diagram of the dependence of the cake yield on the parameters of the experiments, obtained in the OriginPro 2015 (OriginLab Corporation, the USA), is shown in Figure 3.

### Conclusions

In the course of the research, the parameters for opening an iron collector containing ferrosilicon in a mixture of HCl and HF were determined, providing a cake yield of no more than 15% and a minimum consumption of HF: HCl concentration 215 g/dm<sup>3</sup>, HF concentration not less than 74 g/dm<sup>3</sup>, temperature 90 °C, process duration 60 min. The resulting cake is suitable for processing by methods of aqua regia leaching or hydrochlorination. The developed method can be applied at refineries that use the process of melting in plasma furnaces for the processing of automotive catalysts.

The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University Program of Development within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged.

### References

- 1 Johnson Matthey MPG Market Report for 2021 / Johnson Matthey Company. – London, UK. – URL: [www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report](http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report) (date of reference: 21.01.2022).
- 2 Kotlyar Yu.A. Metallurgy of precious metals : textbook. In 2 books. Book 2 / Yu.A. Kotlyar, M.A. Meretukov, L.S. Strizhko. – M. : Ore and Metals, 2005 – 392 p. ISBN 5-98191-007-0 ; 5-98191-009-7.
- 3 Pat. 2391419 Russia, IPC C22B 11/00, C22B 3/04. Method of processing platinum metal concentrates on an iron-nickel basis for the extraction of platinum metals : No. 2008138116/02 : application 24.09.2008 : publ. 10.06.2010 / Ilyashevich V.D., Mamonov S.N., Shulgin D.R., Pavlova E.I., Koritskaya N.G., Solomatov V.V. ; the applicant and the patent holder of JSC "Krastsvetmet". – 6 p.
- 4 Pat. 2707457 Russia, IPC C22B 11/00, C22B 3/08. Method of processing iron-based concentrates containing platinum group metals : No. 2019121462 : application 05.07.2019 : publ. 26.11.2019 / Ilyashevich V.D., Lukina K.V., Gerasimova L.K., Krivosheev N.O., Barkhatov M.Yu. ; applicant and patent holder of JSC "Krastsvetmet". – 6 p.
- 5 Carnogurska M. High-temperature processing and recovery of autocatalysts / M. Carnogurska, M. Prihoda, M. Lazar, P. Kurilla, R. Dobakova // Materials and technology. – 2018. – № 52. – P. 335–340.
- 6 Samsonov G.V. Silicides / G.V. Samsonov, L.A. Dvorina, B.M. Rud. – M. : Metallurgy, 1979. – 272 p.



# ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ФАЗЫ ФЕРРОСИЛИЦИЯ, ИНКАПСУЛИРУЮЩИЕ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

*Кузас Е.А.<sup>1</sup>, Головкин Д.И.<sup>1</sup>, Сандалов И.П.<sup>1</sup>, Рогожников Д.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по гидрометаллургической переработке железного коллектора, который получают при плавке отработанных автомобильных катализаторов. Для вскрытия матрицы ферросилиция предложен метод выщелачивания в смеси HCl и HF. Определены параметры, обеспечивающие минимальный выход кека.

**Ключевые слова:** железный коллектор, автомобильный катализатор, мпг, ферросилиций, соляная кислота, фтористоводородная кислота

В настоящее время на фоне ужесточения экологических норм все автопроизводители оснащают выпускаемые автомобили каталитическими нейтрализаторами (автомобильными катализаторами). Они служат для доокисления продуктов сгорания топлива, поступающих из двигателя автомобиля. Для обеспечения каталитического эффекта в составе автомобильных катализаторов присутствуют МПГ (Pt, Pd, Rh). Как правило, срок службы автомобилей существенно превышает срок службы катализаторов. Отработанные катализаторы демонтируют и отправляют на переработку [1, 2].

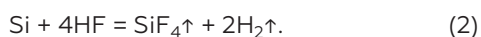
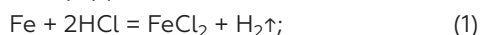
В последние десятилетия аффинажные предприятия всё чаще сталкиваются с дефицитом первичного сырья, содержащего МПГ. Это вынуждает их использовать вторичное сырьё, в том числе автомобильные катализаторы. Катализаторы состоят из блоков-сот, изготовленных из оксидов алюминия и кремния. Существующие технологии не позволяют проводить прямую гидрометаллургическую переработку катализаторов из-за низкого содержания МПГ (0,15–0,30 %) и инертности их основы. Поэтому такое сырьё сначала подвергают плавке на коллектор, в ходе которой могут образовываться фазы ферросилиция, инкапсулирующие МПГ. Далее проводят вскрытие коллектора гидрометаллургическими методами с получением обогащённого по МПГ кека, который отправляют в аффинаж.

Плавку на коллектор проводят в плазменных или дуговых печах [3, 4]. К преимуществам плазменных печей относят возможность организации непрерывного процесса плавки и низкий расход электроэнергии. В качестве металла-коллектора используют медь, никель, свинец, железо [5]. Использование железного коллектора является предпочтительным с экономической точки зрения.

В ходе плавки катализаторов в плазменную печь дополнительно загружают: известь, кварцевый песок, магнетит и кокс. Содержание МПГ в шлаке не превышает 30 г/т. В получаемом железном коллекторе содержание кремния достигает 20 %, МПГ – 5 %. Его измельчают и передают на гидрометаллургический передел.

В ходе гидрометаллургической переработки железного коллектора, полученного в плазменной печи, стоит задача вскрыть матрицу ферросилиция, а МПГ сконцентрировать в кеке, пригодном для последующего аффинажа с использованием методов царского водочного выщелачивания или гидрохлорирования. Согласно литературным данным [6], при содержании в железном коллекторе до 20 % кремния не возникает сложностей при его растворении в соляно- или сернокислых растворах. Однако предварительные эксперименты по выщелачиванию высококремнистого железного коллектора показали, что при любом сочетании влияющих факторов (концентрация кислоты, температура, продолжительность процесса) выход кека при использовании как HCl, так и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может достигать 50 %, а извлечение МПГ в раствор при последующем царском водочном выщелачивании не превышает 40 %. Это указывает на неполное вскрытие матрицы ферросилиция.

В настоящей работе в качестве выщелачивающего агента использовали смесь HCl и HF. Это способствовало разрушению не только железной, но и кремниевой составляющей матрицы ферросилиция:



Цель данной работы – определить параметры выщелачивания железного коллектора в смеси HCl и HF, обеспечиваю-

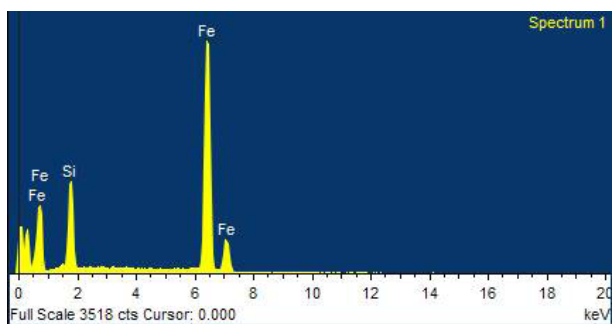
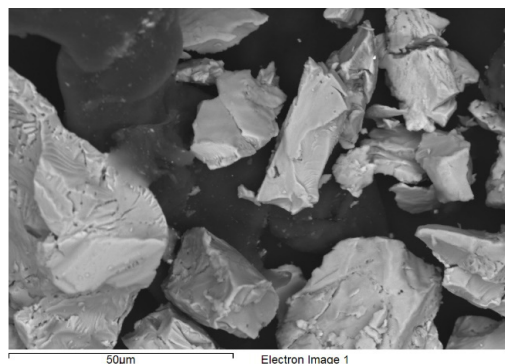


Рисунок 1 – Микрофотография частиц железного коллектора и XRF-спектр

щие минимальный выход кека. При этом расход HF также должен быть минимальным для обеспечения экологичности процесса.

В экспериментах использовали модельный образец коллектора, не содержащий МПГ, который получен в индукционной печи. Сплав предварительно измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch GmbH & Co. KG, Германия), просеивали через набор стандартных сит (гранулометрическая характеристика: 100 % фракции  $-0,5$  мм) и анализировали с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Axios MAX (Malvern Panalytical Ltd., Нидерланды). Химический состав полученного коллектора, %: 63,0 Fe, 20,0 Si, 13,8 С, 3,2 прочие. На рисунке 1 приведены микрофотография частиц коллектора и XRF-спектр.

Эксперименты проводили с использованием лабораторной установки, схема которой показана на рисунке 2. Навеску железного коллектора массой 15 г помещали в стакан, заполненный смесью HCl и HF ( $\text{Ж:Т} = 10:1$ ), установленный в предварительно разогретой водяной бане. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки. Всё оборудование, контактировавшее с раствором, изготовлено из полимерных материалов (полипропилен, фторопласт). Полученную пульпу фильтровали. Кек промывали дистиллированной водой ( $\text{Ж:Т} = 3:1$ ), сушили в сушильном шкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$ , взвешивали и рассчитывали его выход.

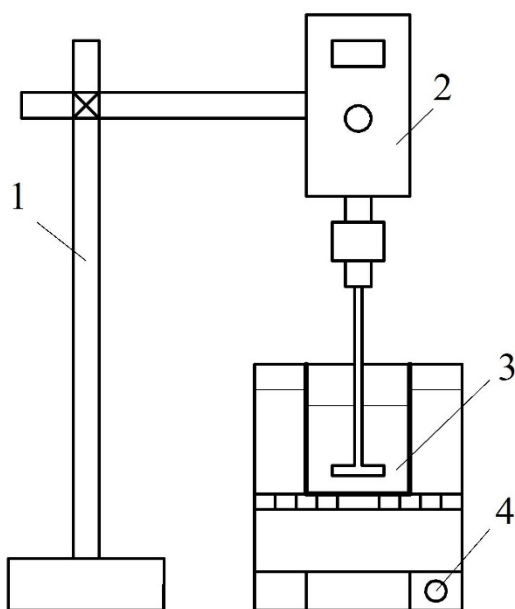


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки  
1 – штатив; 2 – мешалка верхнеприводная;  
3 – стакан; 4 – баня водяная

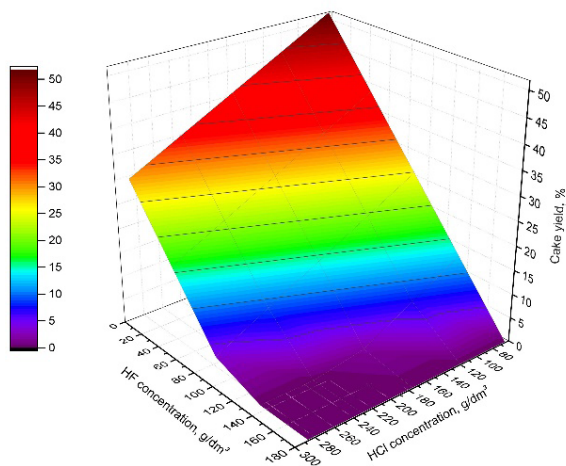


Рисунок 3 – Зависимость выхода кека от концентрации HCl и HF при температуре  $90^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 60 мин

**Таблица 1 – Параметры и результаты экспериментов**

№	Концентрация HCl, г/дм <sup>3</sup>	Концентрация HF, г/дм <sup>3</sup>	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Выход кека, %
1	175	179	70	120	15,6
2	100	150	90	180	1,3
3	286	90	70	120	5,8
4	64	90	70	120	12,6
5	100	150	50	59	58,4
6	175	90	70	30	22,5
7	175	90	100	120	0,7
8	175	90	40	120	51,6
9	175	0	70	120	82,7
10	175	90	70	209	11,9

Исследования проводили в соответствии с матрицей полного факторного эксперимента типа 2<sup>4</sup> (включая звёздные точки), полученной в программе Statgraphics 18 (Statgraphics Technologies, Inc., США). Параметры и результаты части экспериментов приведены в таблице 1. В данной выборке экспериментов концентрацию HCl изменяли в пределах от 64 до 286 г/дм<sup>3</sup>, концентрацию HF – от 0 до 179 г/дм<sup>3</sup>, температуру – от 40 до 100 °С, продолжительность процесса – от 30 до 209 мин.

При обработке данных получено уравнение зависимости выхода кека ( $\eta$ , %) от параметров экспериментов:

$$\eta = 149,0 - 0,10 \cdot C_{\text{HCl}} - 0,29 \cdot C_{\text{HF}} - 0,95 \cdot t - 0,09 \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $C_{\text{HCl}}$  – концентрация HCl, г/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{HF}}$  – концентрация HF, г/дм<sup>3</sup>;

$t$  – температура, °С;

$\tau$  – продолжительность процесса, мин.

Согласно полученным данным, наибольшее влияние на минимизацию выхода кека оказывают в порядке убывания: температура, концентрация HF, концентрация HCl и продолжительность процесса.

На аффинажных предприятиях процесс вскрытия железного коллектора, в составе которого содержание ферросилиция сравнительно невелико, обычно проводят при концентрации HCl 215 г/дм<sup>3</sup>, температуре 90 °С и продолжительности 60 мин. В ходе предварительных исследований установлено, что при выходе кека не более 15 % обеспечивается

полное вскрытие коллектора с возможностью извлечения не менее 95 % МПГ в раствор при последующем царсководочном выщелачивании. Переработка изученного образца железного коллектора в таких условиях с получением приемлемого выхода кека (не более 15 %) возможна только при наличии в растворе не менее 74 г/дм<sup>3</sup> HF. При увеличении концентрации HF наблюдается снижение выхода кека. Объемная диаграмма зависимости выхода кека от параметров экспериментов, полученная в программе OriginPro 2015 (OriginLab Corporation, США), приведена на рисунке 3.

### **Выводы**

В ходе исследований определены параметры вскрытия железного коллектора, содержащего ферросилиций, в смеси HCl и HF, обеспечивающие выход кека не более 15 % и минимальный расход HF: концентрация HCl 215 г/дм<sup>3</sup>, концентрация HF не менее 74 г/дм<sup>3</sup>, температура 90 °С, продолжительность процесса 60 мин. Полученный кек пригоден для переработки методами царсководочного выщелачивания или гидрохлорирования. Разработанный способ может быть применен на аффинажных предприятиях, использующих для переработки автомобильных катализаторов процесс плавки в плазменных печах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

## Список литературы

- 1 Отчет о рынке МПГ компании Johnson Matthey за 2021 г. / Компания Johnson Matthey. – Лондон, Великобритания. – URL: [www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report](http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report) (дата обращения: 21.01.2022).
- 2 Котляр Ю.А. Металлургия благородных металлов : учебник. В 2-х кн. Кн. 2 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. – М. : Руда и Металлы, 2005 – 392 с. ISBN 5-98191-007-0 ; 5-98191-009-7.
- 3 Пат. 2391419 Рос. Федерация, МПК C22B 11/00, C22B 3/04. Способ переработки концентратов платиновых металлов на железоникелевой основе для извлечения платиновых металлов : № 2008138116/02 : заявл. 24.09.2008 : опубл. 10.06.2010 / Ильяшевич В.Д., Мамонов С.Н., Шульгин Д.Р., Павлова Е.И., Корицкая Н.Г., Соломатов В.В. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Красцветмет». – 6 с.
- 4 Пат. 2707457 Рос. Федерация, МПК C22B 11/00, C22B 3/08. Способ переработки концентратов на основе железа, содержащих металлы платиновой группы : № 2019121462 : заявл. 05.07.2019 : опубл. 26.11.2019 / Ильяшевич В.Д., Лукина К.В., Герасимова Л.К., Кривошеев Н.О., Бархатов М.Ю. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Красцветмет». – 6 с.
- 5 Carnogurska M. High-temperature processing and recovery of autocatalysts / M. Carnogurska, M. Prihoda, M. Lazar, P. Kurilla, R. Dobakova // *Materials and technology*. – 2018. – № 52. – P. 335–340.
- 6 Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М. : Metallurgy, 1979. – 272 с.

# OPTIMIZATION OF THE PURIFICATION PROCESS AND INVESTIGATION OF CONCENTRATED HYDROSOLS OF SILVER NANOPARTICLES

*Vorobyev S.A.<sup>1</sup>, Nikolina N.D.<sup>2</sup>, Mikhlin Yu.L.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

e-mail: [yekspatz@ya.ru](mailto:yekspatz@ya.ru)

Silver nanoparticles are used to create catalysts, "inks" for 2D and 3D printing, chemical and biological sensors, optical and microelectronic devices, antibacterial materials, and much more. The most common method for synthesizing silver NPs is chemical reduction in solutions; however, due to the metastability of the system, the metal concentration in the final product rarely exceeds 0.1 g/L. Previously, we modified the procedure for the synthesis of silver nanoparticles according to Carey Lea, which made it possible to create hydrosols of monodisperse silver nanoparticles with a concentration of up to 2100 g/L.

The purpose of this work was to find conditions for deep purification of the obtained hydrosols from the reaction products that do not cause aggregation of particles.

In a typical procedure for the synthesis of silver nanoparticles, aqueous solutions of  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , and  $\text{AgNO}_3$  were mixed, resulting in a brown precipitate, which was separated from the solution and dissolved in deionized water. For purification, the sol was precipitated with aqueous solutions of sodium citrate of various concentrations (0.1–0.6 M) and volumes ( $V_{\text{Na}_3\text{Cit}} : V_{\text{Ag(sol)}} = 1-3$ ), the solution was separated by centrifugation, and the precipitate was redispersed in deionized water; the operation was repeated several times. The resulting hydrosols were diluted to a concentration of 0.1 mM, and the optical absorption spectra were measured. Nanoparticles of metallic silver in the optical spectra have a characteristic absorption band in the region of 380–420 nm, the so-called.

surface plasmon resonance (SPR). The FWHM, position of the maximum, and SPR intensity are sensitive to the shape, size, and aggregation of particles.

It was found that during precipitation with sodium citrate solutions with respect to  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}} : V_{\text{Ag(sol)}} = 1-3$  and a concentration of 0.5 M, the amount of iron ions in the sample rapidly decreases from stage to stage down to 0.02%. Under these conditions, according to optical spectroscopy data, the SPR narrows from 61 to 53 nm and the "blue" shift from 398 to 393 nm occurs, which can be associated with the stabilization of particles and the destruction of their aggregates. The influence of the concentration of sodium citrate in the range of 0.2 - 0.5 M at a volume ratio of 1 leads to similar results. In this case, the optimal concentration of sodium citrate was 0.4 M, where the nanoparticles were completely precipitated. When less concentrated solutions were used, the target product was carried away. According to the atomic adsorption data, the sols purified under such conditions contained less than 1.9% trisubstituted sodium citrate.

Further purification of the sols was carried out using weakly acidic and weakly basic ion exchangers Purolite C 104 Plus (H-form) and A 847 (OH-form), respectively. Within 8 hours, the electrical conductivity of the sols decreased from 2.9 mS/cm to 0.09 mS/cm, while the intensity, position, and width of the SPR remained the same. The sols thus purified over a wide range of concentrations showed high aggregation stability for at least 2 weeks.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

*Воробьев С.А.<sup>1</sup>, Николина Н.Д.<sup>2</sup>, Михлин Ю.Л.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия  
e-mail: yekspatz@ya.ru

Наночастицы серебра используются для создания катализаторов, «чернил» для 2D- и 3D-печати, химических и биологических сенсоров, оптических и микроэлектронных устройств, антибактериальных материалов и многого другого. Наиболее распространенным методом синтеза НЧ серебра является химическое восстановление в растворах, однако ввиду метастабильности системы концентрация металла в конечном продукте редко превышает 0.1 г/л. Ранее нами была модифицирована методика синтеза наночастиц серебра по Carey Lea, которая позволила создавать гидрозоли монодисперсных наночастиц серебра с концентрацией до 2100 г/л.

Целью данной работы являлось нахождение условий для глубокой очистки полученных гидрозолей от продуктов реакции не вызывающих агрегации частиц.

В типичной методике синтеза наночастиц серебра смешивали водные растворы  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$  и  $\text{AgNO}_3$  в результате чего выпадал осадок бурого цвета, который отделяли от раствора и растворяли в деионизованной воде. Для очистки золь осаждали водными растворами цитрата натрия различной концентрации (0.1 – 0.6 М) и объема ( $V_{\text{Na}_3\text{Cit}} : V_{\text{Ag}(\text{sol})} = 1-3$ ), раствор отделяли центрифугированием, осадок редиспергировали в деионизованной воде; операцию повторяли несколько раз. Полученные гидрозоли разбавляли до концентрации 0.1 мМ и измеряли оптические спектры поглощения. Наночастицы металлического серебра в оптических спектрах имеют характерную полосу поглощения в области 380-420 нм, т.н. полосу плазмонного резонанса (ППР). Ширина

на полувысоте, положение максимума и интенсивность ППР чувствительны к форме, размеру и агрегации частиц.

Было установлено, что при осаждении растворами цитрата натрия в отношении  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}} : V_{\text{Ag}(\text{sol})} = 1 - 3$  и концентрации 0.5 М от стадии к стадии происходит быстрое снижение количества ионов железа в образце вплоть до 0.02 %. При этих условиях по данным оптической спектроскопии происходит сужение ППР с 61 до 53 нм и «синее» смещение с 398 до 393 нм, что можно связать со стабилизацией частиц и разрушением их агрегатов. Влияние концентрации цитрата натрия в диапазоне 0.2 - 0.5 М при объемном отношении 1.0 приводит к аналогичным результатам. При этом оптимальная концентрация цитрата натрия составила 0.4 М, где происходило полное осаждение наночастиц. При использовании менее концентрированных растворов наблюдался унос целевого продукта. По данным атомной адсорбции очищенные в таких условиях золи содержали менее 1.9% трехзамещенного цитрата натрия.

Дальнейшая доочистка золей осуществлялась с использованием слабокислотных и слабоосновных ионитов Purolite C 104 Plus (H - форма) и A 847 (OH - форма) соответственно. В течение 8 часов электропроводность золей снижалась с 2.9 мСм/см до 0.09 мСм/см, при этом интенсивность, положение и ширина ППР оставались прежними. Очищенные таким образом золи в широком диапазоне концентрации показали высокую стабильность к агрегации по крайней мере в течение 2 недель.

# INVESTIGATION OF THE CORROSION CHARACTERISTICS OF HASTELLOY™ ALLOYS BY THE CYCLIC POLARIZATION METHOD IN THE CONDITIONS OF LOW-TEMPERATURE LEACHING OF LOW-NICKEL PYRRHOTITE PRODUCT

*Kalashnikova M.I.<sup>1</sup>, Lisakov Iu.N.<sup>1</sup>, Naumenko G.E.<sup>2</sup>, Saltykov P.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Gipronickel Institute, Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Kola MMC, Monchegorsk, Russia

1. In the late 1970s, a hydrometallurgical complex for the autoclave processing of nickel-containing pyrrhotite concentrate was put into operation at the Norilsk Mining and Metallurgical Combine - the first stage of the Nadezhda Metallurgical Plant. The high corrosiveness of the process media and the strict operating conditions of the equipment (temperatures up to 150° C) led to the choice of a corrosion-erosion-resistant material for the manufacture of autoclaves and embedded parts (mixing aerators, refrigerators). The main structural material chosen for the equipment of the autoclave department was O6XH28MДT alloy.

2. In accordance with the strategic plans on the reconfiguration of the nickel production of MMC Norilsk Nickel, since 2016 the hydrometallurgical division of the Nadezhda Metallurgical Plant (HMD NMP) had been loaded with tailings from pyrrhotite flotation (low-nickel pyrrhotite product - LNPP), containing ~ 0.7% nickel and ~ 2 g / t of platinum group metals (PGM).

3. Gipronickel Institute has developed a promising low-temperature leaching technology (LTTV), the use of which will increase the extraction of non-ferrous and precious metals into autoclave sulphide concentrate and improve the economic indicators of redistribution. In connection with a change in the composition of raw materials supplied to the HMD NMP, as well as a promising

change in the technological parameters of the leaching process for pyrrhotite concentrate, the composition of solutions and conditions in which the leaching process is implemented inevitably changes.

4. For the promising LTTV technology, a set of studies was carried out to select a corrosion-erosion-resistant material to replace the O6XH-28MДT alloy. The purpose of the research was to determine the corrosion characteristics of the base metal and weld of Hastelloy™ alloys by the method of cyclic polarization in a sulfuric acid solution with the addition of Fe and Ni ions at temperatures of 20° C and 60° C and their subsequent assessment.

5. The main tasks of the research were to obtain polarization curves on the studied samples of alloys from the areas of the base metal and welded joint under the test conditions, to determine the corrosion, pitting and repassivation potentials by a graphical method, and then to calculate the main and additional bases of pitting corrosion resistance.

6. As a result of the research, the forward and reverse course of the polarization curves were obtained, from which the potentials of corrosion, pitting formation and repassivation were determined. Also, in the work, the main and additional bases of pitting resistance were calculated, according to which a comparative assessment of corrosion resistance and ranking of materials was carried out.

# ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ТИПА HASTELLOY™ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАЛОНИКЕЛИСТОГО ПИРРОТИНОВОГО ПРОДУКТА

*Калашникова М.И.<sup>1</sup>, Лисаков Ю.Н.<sup>1</sup>, Науменко Г.Е.<sup>2</sup>, Салтыков П.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> АО «Кольская Горно-Металлургическая Компания», Мончегорск, Россия

1. В конце 1970-х годов на Норильском горно-металлургическом комбинате был введен в действие гидрометаллургический комплекс по автоклавной переработке никельсодержащего пирротинового концентрата – 1-я очередь Надеждинского металлургического завода. Высокая коррозионная агрессивность технологических сред и жесткие условия эксплуатации оборудования (температура до 150 °С) обусловили выбор коррозионно-эрозионностойкого материала для изготовления автоклавов и закладных частей (перемешивающие аэрирующие устройства, холодильники). Основным конструкционным материалом, выбранным для оборудования автоклавного отделения, является сплав 06ХН28МДТ.

2. В соответствии со стратегическими планами по изменению конфигурации никелевого производства ПАО «ГМК «Норильский никель» с 2016 году гидрометаллургическое производство Надеждинского металлургического завода (ГМП НМЗ) загружено отвальными хвостами пирротиновой флотации (малоникелистый пирротинный продукт – МНПП), содержащего ~0,7 % никеля и ~2 г/т металлов платиновой группы (МПГ).

3. ООО «Институт Гипроникель» разработана перспективная технология низкотемпературного выщелачивания (НТВ), применение которой позволит повысить извлечение цветных и драгоценных металлов в автоклавный сульфидный концентрат и улучшить экономические показатели передела. В связи с изменением состава сырья, поступающего в ГМП НМЗ, а также перспективным

изменением технологических параметров процесса выщелачивания пирротинового концентрата, неизбежно происходит изменение состава растворов и условий, в которых процесс выщелачивания реализуется.

4. Для перспективной технологии НТВ выполнен комплекс исследований по подбору коррозионно-эрозионностойкого материала взамен сплава 06ХН28МДТ. Целью исследований было определение коррозионных характеристик основного металла и сварного шва сплавов типа Hastelloy™ методом циклической поляризации в растворе серной кислоты с добавлением ионов Fe и Ni при температурах 20°С и 60°С и их последующей оценке.

5. Основными задачами исследований являлись получение поляризационных кривых на исследуемых образцах никелевых сплавов из областей основного металла и сварного соединения в выбранных условиях испытаний, определение графическим методом потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации и последующей расчет основного и дополнительного базисов питтингостойкости.

6. В результате исследований были получены прямой и обратный ход поляризационных кривых, по которым определены потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации. Также в работе были рассчитаны основной и дополнительный базисы питтингостойкости, по которым проводилась сравнительная оценка коррозионной стойкости и ранжирование материалов



# KINETICS OF TENNANTITE, CHALCOPYRITE, AND SPHALERITE DISSOLUTION IN NITRIC ACID

*Dizer O.A.<sup>1</sup>, Karimov K.A.<sup>1</sup>, Kuzas E.A.<sup>1</sup>, Babintsev A.A.<sup>2</sup>, Rogozhnikov D.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Laboratory of Advanced Technologies in Non-Ferrous and Ferrous Metals Raw Materials Processing, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Department of Non-Ferrous Metals, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Annotation.** The results of nitric acid dissolution of natural minerals tennantite, chalcopyrite and sphalerite, with the introduction of Fe (III) and FeS<sub>2</sub> ions into the process, are presented. With the help of the obtained values of the activation energy, calculated by the model of a coalesced core for tennantite, chalcopyrite and sphalerite, the values of empirical orders for the oxidizing agent HNO<sub>3</sub>, for the amount of pyrite, the concentration of Fe (III) ions. It has been suggested that the process of dissolution of sulfide minerals, under the conditions under study, is limited by internal diffusion, and semi-empirical equations have been derived to describe the leaching kinetics.

**Key words:** tennantite, chalcopyrite, sphalerite, nitric acid, leaching, kinetics.

At present, it is increasingly important to involve refractory copper-arsenic sulfide concentrates in the process due to the depletion of rich ore raw materials. A characteristic feature of polymetallic ores is complex mineralogical composition. The main minerals are chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>), covellite (CuS), chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), sphalerite (ZnS). Minerals of the fahlore group are increasingly common: tennantite (Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), tetrahedrite (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) [1]. Presence of arsenic in copper concentrates prevents their processing using traditional technologies. Thus, the resulting commercial products quality decreases [2, 3].

There are studies on the processing of such complex raw materials using various approaches: acid leaching, ammonia leaching, alkaline methods, autoclave oxidation and bioleaching. These methods are limitedly implemented in industrial scales for various reasons.

Developing the new effective method for processing copper polymetallic raw materials with a significant content of fahlore is relevant. One of these methods can be nitric acid leaching. It allows to achieve the most complete break-down of sulfides. Nitric acid leaching transfers valuable metals into solution for their subsequent selective extraction. This process allows to release arsenic and other toxic elements into stable and environmentally friendly products, and antimony into commercial products.

According to previous studies, pyrite and iron (III) ions have a positive effect on the opening of sulfide minerals [4]. The purpose of this study is an in-depth study of the effect of pyrite and iron (III) ions on the process

of nitric acid leaching of natural minerals tennantite, chalcopyrite and sphalerite with the establishment of various kinetic patterns.

A mixture of natural sulfide minerals tennantite, chalcopyrite, and sphalerite was used as the main raw material. The ratio of chalcopyrite, tennantite, and sphalerite in the mixture was 1:0.36:0.17 by weight: this ratio is typical for commercial Cu-As concentrate from the Uchalinskoye deposit [4]. X-ray patterns of minerals are shown in Figure 1a-c. Pyrite was obtained from the Berezovsky deposit, the X-ray pattern is shown in Figure 1d. All the minerals used were crushed and sifted on laboratory sieves; after sifting, a working fraction with a particle size of 80% of the class 20-40 microns was taken.

Laboratory experiments to study the kinetic characteristics of nitric acid leaching of a mixture of sulfide minerals were carried out on a setup consisting of a borosilicate glass reactor with an outer jacket Lenz Minni-60 with a volume of 0.5 dm water-cooled glass refrigerator. The reactor was thermostated using a Huber CC-205B thermostat-circulator. Mixing was done with a Cat R-100C overhead agitator at 350 rpm to ensure slurry uniformity.

When conducting kinetic studies, the effect of temperature, concentration of nitric acid, amount of pyrite, and concentration of iron (III) ions on the efficiency of opening minerals was evaluated (Fig. 2). Increasing the parameters in the studied intervals has a positive effect on the degree of dissolution of tennantite, chalcopyrite and sphalerite, in particular, an increase in the process temperature to 95 °C makes it possible to increase the degree of dissolution of chalcopyrite from 45% to 75%.

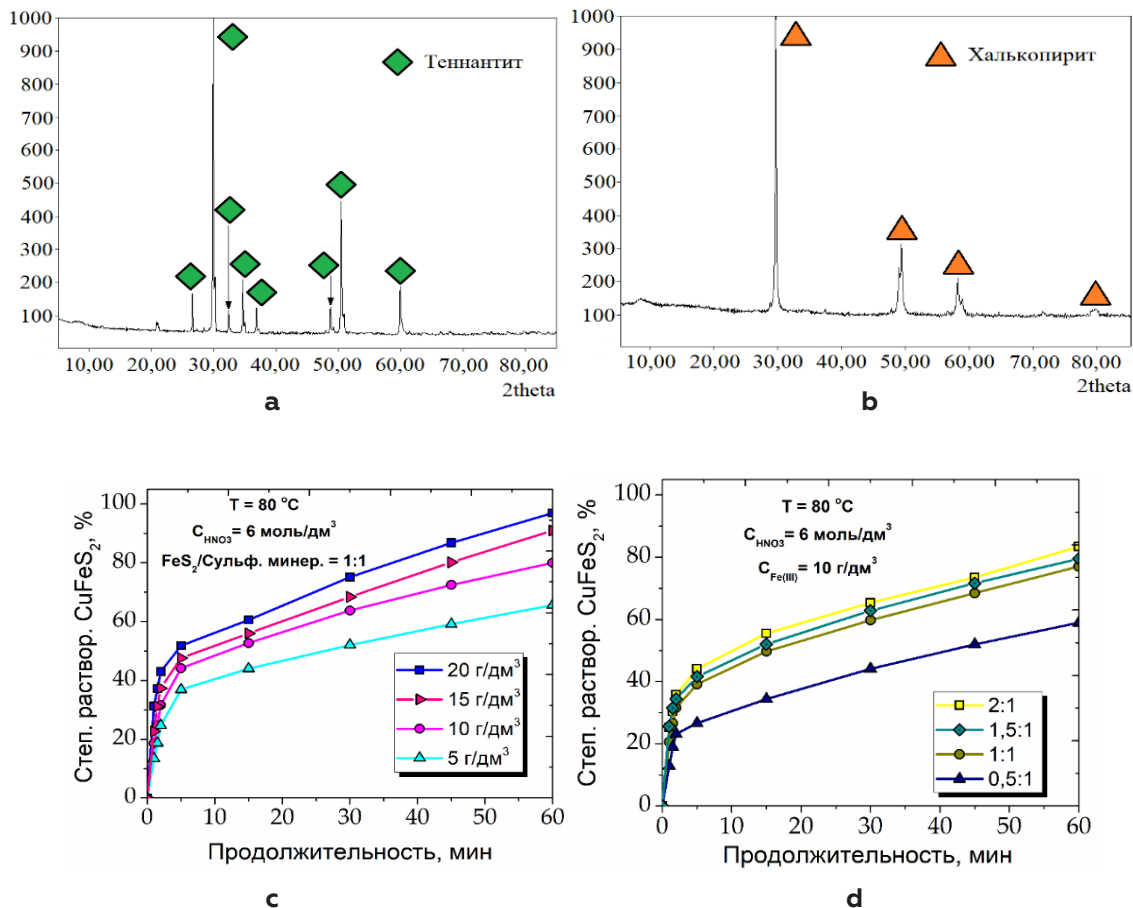


Figure - 1 X-ray pattern of the phase composition; a – tennantite; b – chalcopyrite; c – sphalerite; d – pyrite

**Table 1 – Results of empirical order calculations for HNO<sub>3</sub> concentration, Fe(III) ion concentration and FeS<sub>2</sub> amount for tennantite, chalcopyrite and sphalerite**

HNO <sub>3</sub> concentration			
Mineral	Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	CuFeS <sub>2</sub>	ZnS
Empirical order	1,2	1,4	1,6
Fe(III) ion concentration			
Empirical order	0,34	0,82	0,62
Amount of FeS <sub>2</sub>			
Empirical order	0,47	0,69	0,59

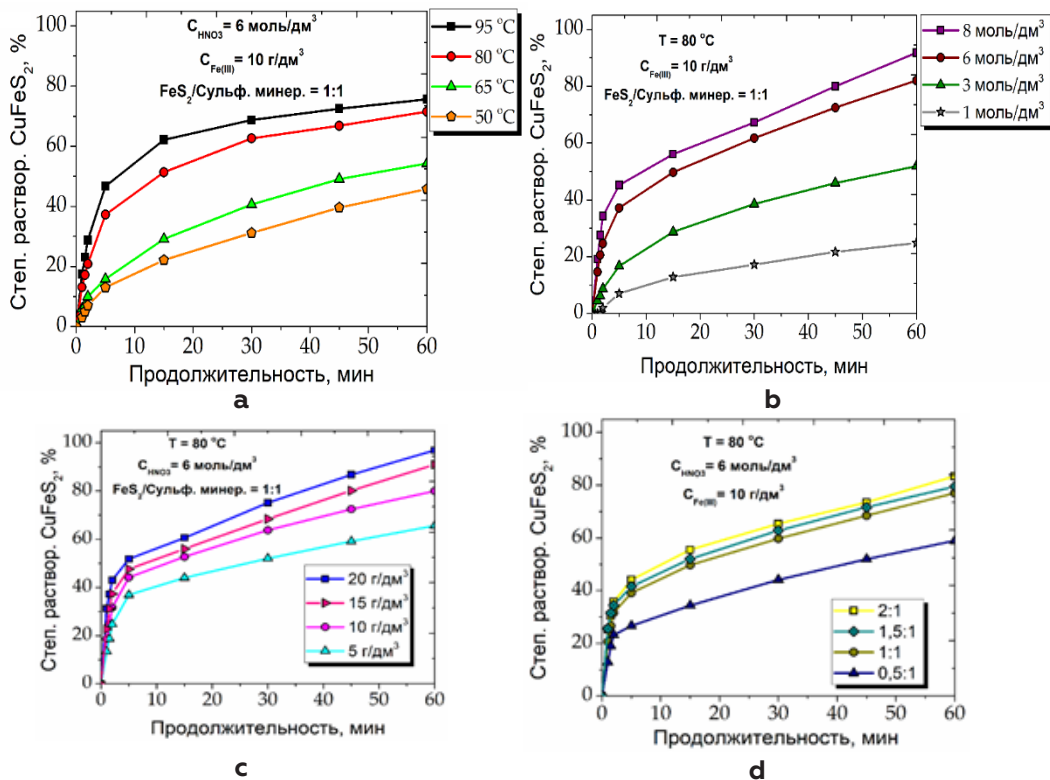


Figure 2 - Dependences of the degree of dissolution of chalcopyrite on temperature (a); nitric acid concentration (b); concentration of Fe (III) ions (c); amount of FeS<sub>2</sub> (d)

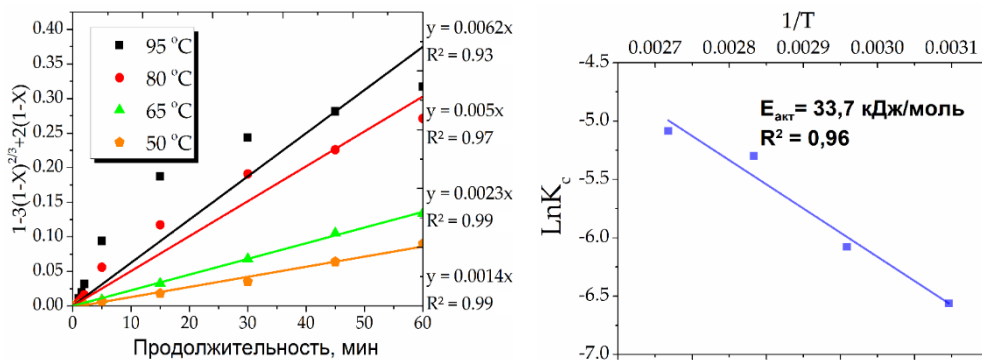


Figure 3 - Calculation of the slope coefficient  $k_c$  for chalcopyrite (a); dependence of  $\ln k_c$  on reciprocal temperature for chalcopyrite (b)

To describe the kinetics of the studied heterogeneous reactions, we used the contracting core model (CNC), which assumes that the rate of the process is controlled either by the diffusion of the reactant to the surface through the diffusion layer (liquid film), or by diffusion through the product layer, or by a surface chemical reaction. According to the calculation results, it was found that the equation describing diffusion through the product layer has the highest value of R2. The apparent activation energies were determined by a graphical method: for tennantite - 28.8 kJ/mol, chalcopyrite - 33.7 kJ/mol, sphalerite - 53.7 kJ/mol (Fig. 3).

Empirical orders for the concentration of nitric acid, the concentration of Fe(III) ions, and the amount of pyrite are calculated graphically. In accordance with the data presented, it can be seen that the concentration of nitric acid has the greatest effect on the degree of opening of sulfide minerals (table 1).

According to the results obtained, generalized kinetic equations for the nitric acid dissolution of tennantite, chalcopyrite, and sphalerite were derived:

For  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ :

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 38820C_{\text{HNO}_3}^{1.2}C_{\text{Fe(III)}}^{0.34}C_{\text{FeS}_2}^{0.47}e^{-28858/RT} \quad (1)$$

For  $\text{CuFeS}_2$ :

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 74070C_{\text{HNO}_3}^{1.42}C_{\text{Fe(III)}}^{0.82}C_{\text{FeS}_2}^{0.7}e^{-33708/RT} \quad (2)$$

For  $\text{ZnS}$ :

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 4.2C_{\text{HNO}_3}^{1.52}C_{\text{Fe(III)}}^{0.63}C_{\text{FeS}_2}^{0.59}e^{-53723/RT} \quad (3)$$

### Conclusions:

It has been established that the concentration of nitric acid and temperature have the greatest positive effect on the dissolution of tennantite, chalcopyrite and sphalerite, the concentration of iron ions Fe (III) and the amount of pyrite have a lesser effect. The values of the apparent activation energy according to the MNC, the empirical orders according to the reagents for tennantite, chalcopyrite, and sphalerite are calculated. Semi-empirical equations are derived to describe the leaching kinetics of tennantite, chalcopyrite, and sphalerite under the conditions under study. Based on the calculations performed, it was suggested that, under the process conditions under study, the dissolution of copper sulfide minerals is limited by intradiffusion restrictions, which is possibly associated with the emerging passivation phenomena due to the formation of elemental sulfur films on their surface.

This work was funded by the Russian Science Foundation Project № 22-79-10290.. The XRF, XRD analysis were funded by State Assignment, grant number № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017)

### References

- 1 Vikentev A. Selenium, tellurium and precious metal mineralogy in Uchalinsk copper-zinc-pyritic district, the Urals. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2016, 123, 012027.
- 2 Safarzadeh, M.S.; Moats, M.S.; Miller, J.D. Recent trends in the processing of enargite concentrates. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 2014, 35, 283–367.
- 3 Azcue, J.M.; Mudroch, A.; Rosa, F.; Hall, G. Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of jack of Clubs Lake, B.C. Environmental Technology 1994, 15, 669–678.
- 4 Dizer, O.; Rogozhnikov, D.; Karimov, K.; Kuzas, E.; Suntsov, A. Nitric Acid Dissolution of Tennantite, Chalcopyrite and Sphalerite in the Presence of Fe (III) Ions and FeS2. Materials 2022, 15, 1545.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ТЕННАНТИТА, ХАЛЬКОПИРИТА И СФАЛЕРИТА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

*Дизер О.А.<sup>1</sup>, Каримов К.А.<sup>1</sup>, Кузас Е.А.<sup>1</sup>, Бабинцев А.А.<sup>2</sup>, Рогожников Д.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Кафедра металлургии цветных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Приведены результаты азотнокислотного растворения природных минералов теннантита, халькопирита и сфалерита с введением в процесс ионов Fe (III) и FeS<sub>2</sub>. С помощью полученных значений энергии активации для теннантита, халькопирита и сфалерита, значений эмпирических порядков реакций по реагенту окислителю – HNO<sub>3</sub>, а также количеству пирита и концентрации ионов Fe (III), выдвинуто предположение о том, что процесс растворения медных сульфидных минералов в исследуемых условиях лимитируется внутренней диффузией, выведены полуэмпирические уравнения для описания кинетики выщелачивания минералов.

**Ключевые слова:** теннантит, халькопирит, сфалерит, азотная кислота, выщелачивание, кинетика.

В настоящее время становится всё более актуальным вовлечение в переработку упорных медно-мышьяковистых сульфидных концентратов вследствие истощения запасов богатого рудного сырья. Характерной особенностью подобных руд является сложность их минералогического состава. Основными минералами медно-мышьяковистых концентратов являются: халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>), ковеллин (CuS), халькозин (Cu<sub>2</sub>S), борнит (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), сфалерит (ZnS), все чаще встречаются минералы группы блеклых руд - теннантит (Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), тетраэдрит (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) [1]. Присутствие мышьяка в медных концентратах препятствует их переработке с помощью традиционных технологий, снижается качество получаемой товарной продукции [2-3].

В литературе приводятся исследования по переработке подобного сложного сырья с применением различных подходов, таких как обжиг, кислотное выщелачивание, аммиачное выщелачивание, щелочные методы, автоклавное окисление и биовыщелачивание, но по разным причинам данные способы ограничены по реализуются в промышленных масштабах.

В сложившейся ситуации актуальна разработка нового эффективного способа переработки медного-мышьяковистого сырья со значительным содержанием блеклых руд. Одним из таких способов может стать азотнокислотное выщелачивание, позволяющее за счёт высокой интенсивности протекающих экзотермических реакций достигать наиболее полного вскрытия сульфидов, переводить ценные металлы в раствор для их последующего селективного извлечения, выделять

мышьяк в стабильные и экологически безопасные продукты.

Согласно данным предыдущих исследований, пирит и ионы железа (III) оказывают положительное влияние на вскрытие сульфидных минералов [4]. Целью же данного исследования является углублённое изучение влияния пирита и ионов железа (III) на процесс азотнокислотного выщелачивания природных минералов теннантита, халькопирита и сфалерита с установлением некоторых кинетических закономерностей процесса растворения.

В качестве основного сырья использовали смесь природных сульфидных минералов теннантита, халькопирита, сфалерита. Соотношение халькопирита, теннантита и сфалерита в смеси составляло 1:0.36:0.17 по массе: данное соотношение характерно для промышленного Cu-As концентрата Учалинского месторождения [4]. Рентгенограммы минералов представлены на рисунке 1а-в. Пирит был получен с Березовского месторождения, рентгенограмма представлена на рисунке 1г. Все используемые минералы измельчали и просеивали на лабораторных ситах, после просеивания отбирали рабочую фракцию крупностью 80 % класса 20-40 мкм.

Лабораторные эксперименты по изучению кинетических характеристик азотнокислотного выщелачивания смеси сульфидных минералов проводили на установке, состоящей из боросиликатного стеклянного реактора с внешней рубашкой Lenz Minni-60 объемом 0,5 дм<sup>3</sup> с отверстиями для добавления навески минералов, подачи воздуха, а также для контроля температуры и

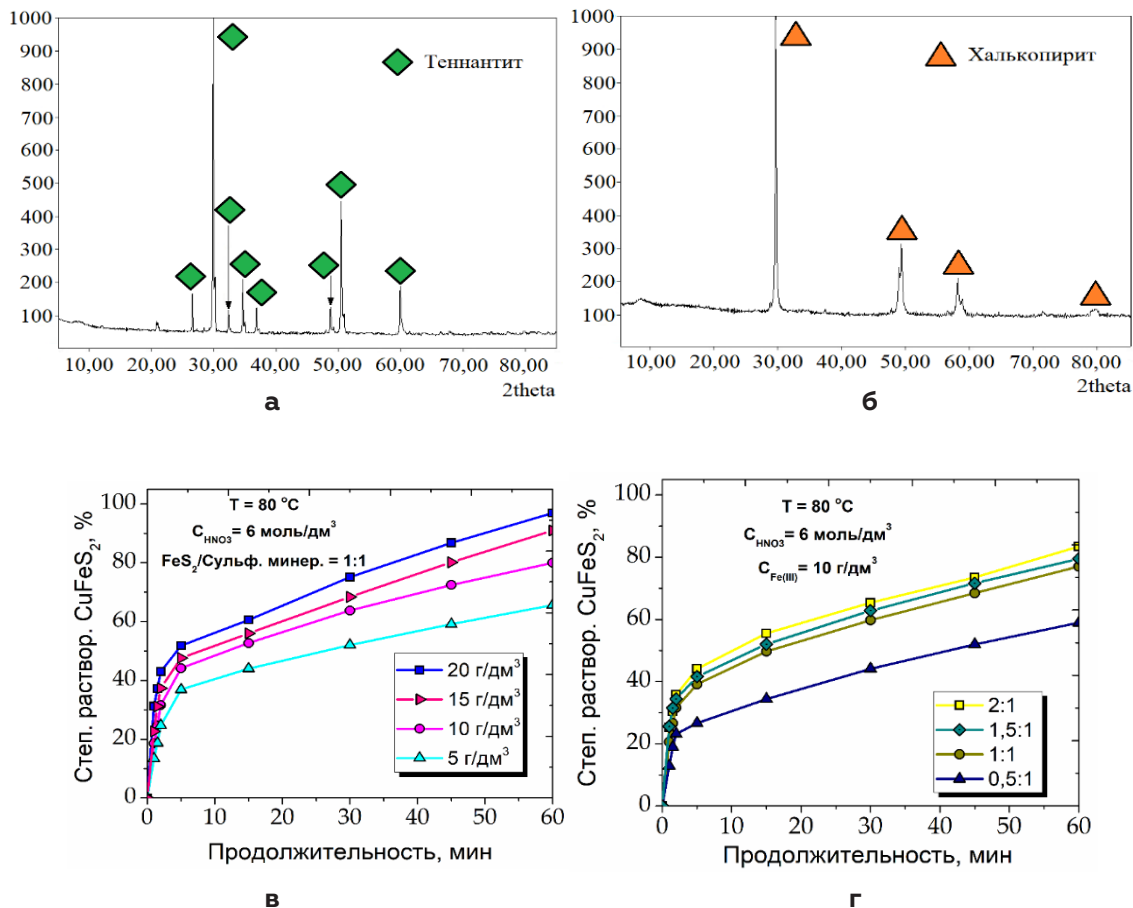


Рисунок 1 – Рентгенограмма фазового состава; а – теннантита; б – халькопирита; в – сфалерита; г – пирита

**Таблица 1 – Результаты расчётов эмпирических порядков по концентрации  $\text{HNO}_3$ , концентрации ионов  $\text{Fe(III)}$  и количеству  $\text{FeS}_2$  для теннантита, халькопирита и сфалерита**

Минерал	Концентрация $\text{HNO}_3$		
	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{CuFeS}_2$	$\text{ZnS}$
Эмпирический порядок	1,2	1,4	1,6
Эмпирический порядок	Концентрация ионов $\text{Fe(III)}$		
	0,34	0,82	0,62
Эмпирический порядок	Количество $\text{FeS}_2$		
	0,47	0,69	0,59

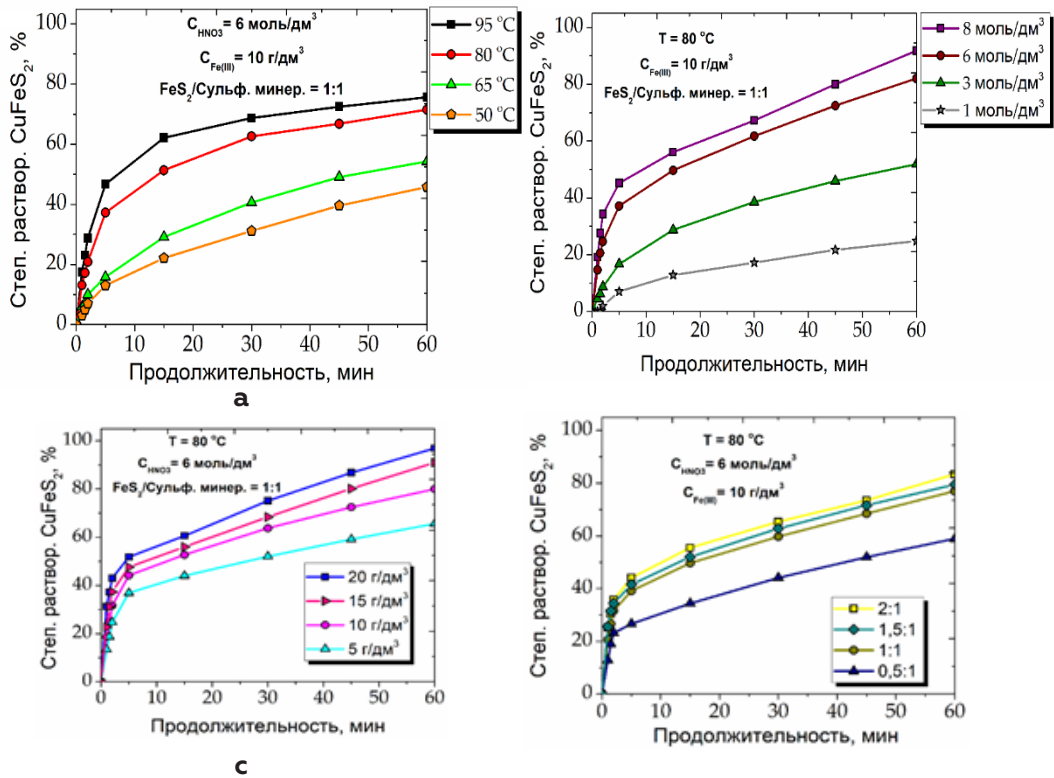


Рисунок 2 – Зависимости степени растворения халькопирита от температуры (а); концентрации азотной кислоты (б); концентрации ионов Fe (III) (в); количества FeS<sub>2</sub> (г)

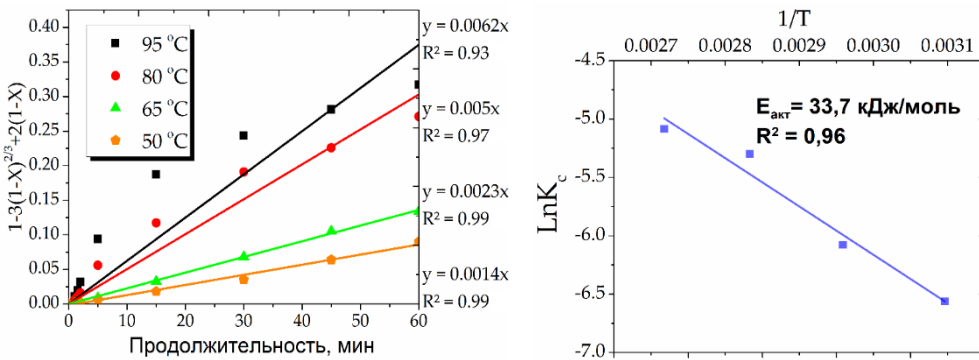


Рисунок 3 – Расчёт углового коэффициента  $k^c$  для халькопирита (а); зависимость  $\ln k_c$  от обратной температуры для халькопирита(б)

удаления нитрозных газов через стеклянный холодильник с водяным охлаждением. Термостатирование реактора осуществляли за счёт термостата-циркулятора Huber CC-205B. Перемешивание осуществляли за счёт верхнеприводной мешалки Cat R-100C со скоростью 350 об/мин для обеспечения однородности пульпы.

При проведении кинетических исследований оценивали влияние температуры, концентрации азотной кислоты, количества пирита и концентрации ионов железа (III) на эффективность вскрытия минералов (рис. 2). Повышение параметров в изучаемых интервалах положительно сказывается на степени растворения теннантита, халькопирита и сфалерита, в частности, увеличение температуры процесса до 95 °С позволяет повысить степень растворения халькопирита с 45 % до 75 %.

Для описания кинетики исследуемых гетерогенных реакций использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ), предполагающую, что скорость процесса контролируется либо диффузией реагента к поверхности через диффузионный слой (жидкую пленку), либо диффузией через слой продукта, либо поверхностной химической реакцией. По результатам расчетов установлено, что уравнение, описывающее диффузию через слой продукта, имеет наивысшее значение  $R^2$ . Графическим методом были определены кажущиеся энергии активации: для теннантита – 28,8 кДж/моль, халькопирита – 33,7 кДж/моль, сфалерита – 53,7 кДж/моль (рис. 3).

Графическим способом рассчитаны эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты, концентрации ионов Fe (III) и количеству пирита. В соответствии с приведенными данными видно, что концентрация азотной кислоты оказывает наибольший эффект на степень вскрытия сульфидных минералов (таблица 1).

Согласно полученным результатам, были выведены обобщенные кинетические уравнения для азотнокислотного растворения теннантита, халькопирита и сфалерита:

Для  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ :

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 38820 C_{\text{HNO}_3}^{1.2} C_{\text{Fe(III)}}^{0.34} C_{\text{FeS}_2}^{0.47} e^{-28858/RT} \quad (1)$$

Для  $\text{CuFeS}_2$ :

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 74070 C_{\text{HNO}_3}^{1.42} C_{\text{Fe(III)}}^{0.82} C_{\text{FeS}_2}^{0.7} e^{-33708/RT} \quad (2)$$

Для  $\text{ZnS}$ :

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 4.2 C_{\text{HNO}_3}^{1.52} C_{\text{Fe(III)}}^{0.63} C_{\text{FeS}_2}^{0.59} e^{-53723/RT} \quad (3)$$

### Выводы:

Установлено, что концентрация азотной кислоты оказывают наибольшее положительное влияние на растворение теннантита, халькопирита и сфалерита, концентрация ионов железа Fe (III) и количество пирита оказывают влияние в меньшей степени. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации по МСЯ, эмпирические порядки по реагентам для теннантита, халькопирита, сфалерита. Выведены полуэмпирические уравнения для описания кинетики выщелачивания теннантита, халькопирита и сфалерита в исследуемых условиях. На основании проведенных расчетов выдвинуто предположение о том, что в изучаемых условиях ведения процесса растворение медных сульфидных минералов лимитируется внутридиффузионными ограничениями, что возможно связано с возникшими пассивационными явлениями вследствие образования пленок элементной серы на их поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 22-79-10290. Проведение рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

### Литература

- 1 Vikentev A. Selenium, tellurium and precious metal mineralogy in Uchalinsk copper-zinc-pyritic district, the Urals. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2016, 123, 012027.
- 2 Safarzadeh, M.S.; Moats, M.S.; Miller, J.D. Recent trends in the processing of enargite concentrates. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 2014, 35, 283–367.
- 3 Azcue, J.M.; Mudroch, A.; Rosa, F.; Hall, G. Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of jack of Clubs Lake, B.C. Environmental Technology 1994, 15, 669–678.
- 4 Dizer, O.; Rogozhnikov, D.; Karimov, K.; Kuzas, E.; Suntsov, A. Nitric Acid Dissolution of Tennantite, Chalcocopyrite and Sphalerite in the Presence of Fe (III) Ions and  $\text{FeS}_2$ . Materials 2022, 15, 1545.



# THE USE OF COMBINED DETOX CIRCUITS FOR CIL TAILINGS

*Sharypov R.S.<sup>1</sup> Astapchik S.V.<sup>1</sup>, Klimantsev V.S.<sup>1</sup>, Proskuryakova I.A.<sup>1</sup>,  
Kovalev S.V.<sup>1</sup>, Kovalev E.V.<sup>1</sup>*

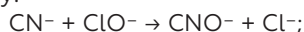
<sup>1</sup> Polyus Krasnoyarsk Research Center (Polyus Krasnoyarsk JSC),  
Krasnoyarsk, Russian Federation

The process of gold recovery from cyanide solutions produces tailings that contain residual cyanide ion concentrations in the liquid phase. Prior to discharging such products into the tailings storage facilities (TSF), they must be detoxified to ensure the reuse of the entire liquid phase in the plant reclaim water supply.

The following detox methods are practiced commercially across Polyus' assets:

Cyanide ion oxidation using SO<sub>2</sub>-air technology in the presence of copper ions (INCO process):  $CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow OCN^- + H_2SO_4$ ;

Cyanide ion oxidation by calcium hypochlorite run in sufficient alkali in tailings slurry:



Treatment with a formaldehyde solution (formalin) producing cyanohydrin, which further breaks down by hydrolysis into relatively safe products:  $CN^- + CH_2O \rightarrow HCOCN + H^+$ .

All these detox methods are aimed at the maximum possible removal of cyanide ions from the liquid phase of the tailings. In addition, alkaline chlorination destroys thiocyanate (rhodanide) ions, the presence of which also limits the reclaim of the liquid phase. However, it should be kept in mind that decomposition products of detox reagents, primarily chloride ions, adversely impact the processes when water from the TSF is reclaimed.

In response to this challenge, combined two-stage detox processes were studied, in particular:

INCO process as the first detox stage (oxidation of cyanides) followed by alkaline chlorination and oxidation of thiocyanate ions as the second stage.

Partial treatment by formalin at the first stage and further oxidation of the residual cyanide ion concentrations under natural factors;

The study demonstrated that the use of the INCO + chlorination scheme brings down the per-unit consumption of reagents, reduces the accumulation in the reclaim water of impurities such as sulfate, chloride and copper ions, and mitigates the risk of residual concentration of the detox reagents in the liquid phase of the CIL tailings, which also compromises the quality of the reclaim water.

The second option for combining processes could involve partially detoxifying the products and then depositing them into a dedicated TSF basin designed to prevent liquid phase drainage and where natural factors (ultraviolet, dissolved oxygen, etc.) decompose cyanide compounds. In this case, the water that is reclaimed for the mill will be additionally cleaned if necessary.

Currently, the combined methods are implemented at Polyus assets such as Kuranakh and Verninskoye. The combined circuits are also being considered in the design of mineral processing at the Sukhoi Log deposit.

# ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ СХЕМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХВОСТОВ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

*Шарыпов Р.С.<sup>1</sup>, Астанчик С.В.<sup>1</sup>, Климанцев В.С. , Проскуракова И.А.<sup>1</sup>, Ковалев С.В.<sup>1</sup>, Ковалев Е.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск» (АО «Полюс Красноярск»), г. Красноярск, РФ

В технологическом процессе извлечения золота с применением цианистых растворов образуются хвостовые продукты, в которых содержатся остаточные концентрации цианид-ионов в жидкой фазе. Перед сбросом в хвостохранилище такие продукты необходимо подвергать обезвреживанию с целью обеспечить возможность полного вовлечения жидкой фазы в оборотное водоснабжение фабрики.

На предприятиях компании «Полюс» промышленное применение нашли следующие методы обезвреживания:

Окисление цианид-ионов по технологии «SO<sub>2</sub>-воздух (процесс INCO) в присутствии ионов меди по следующей реакции:  $CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow OCN^- + H_2SO_4$ ;

Окисление цианид-ионов гипохлоритом кальция, протекающее при достаточном количестве щелочи в хвостовой пульпе:  $CN^- + ClO^- \rightarrow CNO^- + Cl^-$ ;

Обработка раствором формальдегида (формалином) с образованием циангидрина, который далее в результате гидролиза разлагается с образованием относительно безопасных продуктов:  $CN^- + CH_2O \rightarrow HCOCN + H^+$ .

Все эти методы обезвреживания направлены на максимально полное удаление цианид-ионов из жидкой фазы хвостов, вместе с тем щелочное хлорирование также позволяет разрушить и тиоцианат- (роданид-) ионы, которые также накладывают ограничения на оборотное использование жидкой фазы. При этом необходимо учитывать, что продукты разложения обезвреживающих реагентов, и в первую очередь хлорид-ионы, оказывают негативное влияние на технологические процессы при вовлечении оборотной воды хвостохранилищ в оборот.

В связи с наличием этой проблемы были исследованы комбинированные двустадийные технологические схемы обезвреживания, такие как:

Процесс INCO на первой стадии обезвреживания (окисление цианидов) с последующим щелочным хлорированием и окислением тиоцианат-ионов на второй стадии.

Частичная обработка формалином на первой стадии и последующее окисление остаточных концентраций цианид-ионов под действием естественных природных факторов;

В результате исследований установлено, что применение схемы INCO+хлорирование позволяет снизить удельные расходы реагентов, сократить накопление в оборотной воде таких примесей, как сульфат- и хлорид-ионы, ионы меди, а также снижает риск наличия остаточных концентраций обезвреживающих реагентов в жидкой фазе хвостов сорбции, которые также снижают качество оборотной воды.

Второй вариант комбинирования схем может быть реализован путем частичного обезвреживания продуктов с последующим их направлением в специальный отсек хвостохранилища, в котором приняты меры для исключения дренажа жидкой фазы, и где под действием природных факторов (ультрафиолет, растворенный кислород и т.д.) происходит разложение цианистых соединений. При этом вода, направляемая в оборот фабрики, при необходимости проходит необходимую дополнительную очистку.

На сегодняшний момент комбинированные методы реализованы на таких предприятиях Компании как АО «Полюс Алдан» и АО «Полюс Вернинское». Также комбинированные схемы рассматриваются в проектируемой технологической схеме переработки минерального сырья месторождения «Сухой Лог».

# SEMI-INDUSTRIAL TESTING OF PRESSURE OXIDATION TECHNOLOGY OF CARBONACEOUS GOLD-SULFIDE CONCENTRATES USING NITRIC ACID AS A SECONDARY OXIDIZER

*Gordeev D.V.<sup>1</sup>, Fomenko I.V.<sup>1</sup>, Lyakh S.I.<sup>1</sup>, Polezhaev S.Yu.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia

Modern processing technologies of refractory gold make it possible to process a material with minimal losses, however, the involvement of feed materials with high carbonaceous matter (CM) content is still a big problem for the modern gold mining industry due to the preg-robbing process. One of the most popular methods for processing sulfide gold-bearing concentrates is pressure oxidation (POX). In POX gold metallurgy, there are two types of preg-robbing: the first one occurs during POX, the second - in the process of cyanidation of the POX residue.

Nietz Technologies specialists have developed a method to reduce the sorption activity of CM, which consists in addition nitric acid during POX to stimulate oxidation and passivation of CM surface. The obtained laboratory results have proved the efficiency of nitric acid as an oxidizer/passivator of the surface of CM. The mechanism of the oxidation process in a continuous process can differ significantly from periodic laboratory experiments, which is why it was decided to conduct semi-industrial tests on an autoclave pilot plant (APP). APP makes it possible to verify promising technological solutions by switching from periodic-batch to continuous

mode of pressure oxidation in a 50-liter 4-section autoclave equipped with systems for continuous supply of raw materials, reagents, and discharge products.

Three different industrial samples of sulfide flotation concentrates were used as feedstock, their chemical composition is given in Table 1, indicators characterizing the technological properties of raw materials - in Table 2.

Testing of the POX processing at the APP included the following operations: grinding in a ball mill, pressure oxidation in a continuous mode, conditioning of the POX slurry in a periodic mode, thickening and filtering of the conditioned slurry, RIL cyanidation of POX cakes.

At all stages of testing, distilled water with a chloride content of less than 1 mg/l was used to exclude its uncontrolled effect on process. Before POX, the concentrates were subjected to regrinding in a ball mill. Depending on the initial fineness, the duration of grinding in a periodic mode varied from 90 to 180 minutes. The crushed slurry with a solids content of  $50 \pm 5\%$  was transferred to the autoclave feed tanks, where the L:S ratio was corrected.

Pressure oxidation was carried out in a horizontal titanium autoclave with 5 stirrers

**Table 1 – The composition of the tested samples of gold-bearing sulfide flotation concentrates**

Namee	Composition (%)								
	Au (g/t)	C org	S	S(SO <sub>4</sub> )	C <sub>total</sub>	As	Fe	Si	Al
C1	31,0	0,43	25,6	0,2	1,0	9,3	28,1	8,9	2,7
c2	31,1	0,48	27,8	0,7	0,6	7,9	28,2	10,1	3,0

**Table 2 – Characteristics of concentrates**

Name	Parameter (% or mass fraction)				
	FeAsS	FeS <sub>2</sub>	C <sub>org</sub> /Au	S/Au	Ext(Au)
C1	20,2	40,5	139	8181	35
c2	17,2	45,7	154	8726	26

**Note:** Ext(Au) - extraction of gold by direct RIL cyanidation of the concentrate, characterizes the degree of refractoriness of the concentrate.

**Table 3 – Technological POX indicators of concentrates in experiments with the addition of nitric acid**

EXP Cipher	Acid consumption (L/t)	Process duration		Technological indicators								
		total (min)	with HNO <sub>3</sub> (min)	$\beta_s$ (%)	$\beta_c$ (%)	ORP (mV)	Fe(II) (g/L)	Fe(III) (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	C(Au) (g/t)	E(Au)1 (%)	E(Au)2 (%)
C1-1	-	49	-	99,4	13	541	0,7	97,7	43	4,2	<b>93,0</b>	<b>93,4</b>
C1-2	25	130	31	99,2	16	721	0,1	99,7	55	1,6	<b>94,7</b>	<b>94,5</b>
C1-3	100	130	31	98,8	30	725	0,1	99,8	58	1,2	<b>96,4</b>	<b>97,4</b>
C2-1	-	58	14	99,4	12	579	0,4	97,0	65	2,7	<b>89,8</b>	<b>89,6</b>
C2-2	100	57	8	97,9	16	706	0,1	99,8	68	1,9	<b>95,1</b>	<b>95,9</b>

**Note:**  $\beta_s$  is oxidation degree of sulfides;  $\beta_c$  – Degree of removal of organic carbon; ORP - redox potential of the solution; Fe(II) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - The concentration of iron(II) and sulfuric acid in solution; C(Au) – Gold content in cyanidation cakes; E(Au) – Gold recovery in samples before (1) and after (2) conditioning.

(4 sections) at the following parameters: temperature 225 °C and total pressure in the autoclave 30.5 bar. With these parameters, the overpressure of oxygen in the autoclave was 6 bar. The distribution of oxygen over the agitators was as follows: M1, 35–39%; M2 - 35–39%; M3 - 15–25%; M4 - 4–5%; M5 - 0%.

The initial L:S ratio at loading into the autoclave (the total ratio of the flows of sharp water and water with the initial slurry to the loaded solid), the supply of cooling water by sections, the average residence time of the slurry in the autoclave was calculated before performing the experiment using a mathematical model verified by the operation of industrial autoclaves of the Pokrovsky POX Hub (LLC Petropavlovsk). Modeling is carried out based on the composition of concentrates, productivity in terms of raw materials and process parameters: temperature, pressure, and oxygen consumption under the stirrers.

Sampling of the slurry from the unloading of the autoclave was started after the APP reached a stable stationary mode. During each experiment, 4 samples of autoclave discharge were taken (1 time in 30 minutes). In the liquid phase of the slurry, the process indicators were determined promptly - redox potential and Fe(II) concentration. Sectional sampling was performed after the fourth unloading sample was taken.

In experiments with the addition of nitric acid, the acid solution was fed under 4 and 5

stirrers, depending on the oxidation mode, by a special high-pressure piston pump. Acid was introduced into the autoclave through a hole in the covers of the stirrers into the liquid phase of the slurry. The specific consumption in terms of concentrated nitric acid was 25 L/t or 100 L/t.

Samples from the autoclave were divided into two parts, the first was filtered, the second was subjected to conditioning at a temperature of 95 °C for 2 hours and filtration. All solutions and cakes were submitted for chemical and assay analysis. The solid residues were cyanidated (RIL) according to the standard method on bottle agitators (pH 10.0–10.5, L:S = 4:1, C(CN) = 1–2 g/L, 5% vol. Purogold, 24 hours). Cakes after cyanidation were handed over for assay analysis to determine the residual gold content and determine the proportion of cyanidated gold.

Technological POX indicators of concentrates in experiments with the addition of nitric acid are shown in Table 3.

The final extraction of gold in autoclave samples C1 and C2 before (1) and after (2) conditioning is shown in Figure 1, which also presents data on the degree of removal of organic carbon from the material ( $\beta_c$ ), calculated from its content before and after POX. In Figure 1, M4 and M5 indicate the numbers of the agitators into which nitric acid was supplied.

Presented data shows that addition of nitric acid contributes to an increase in the amount of cyanidable gold in the final products of oxidation and conditioning. Dosage in

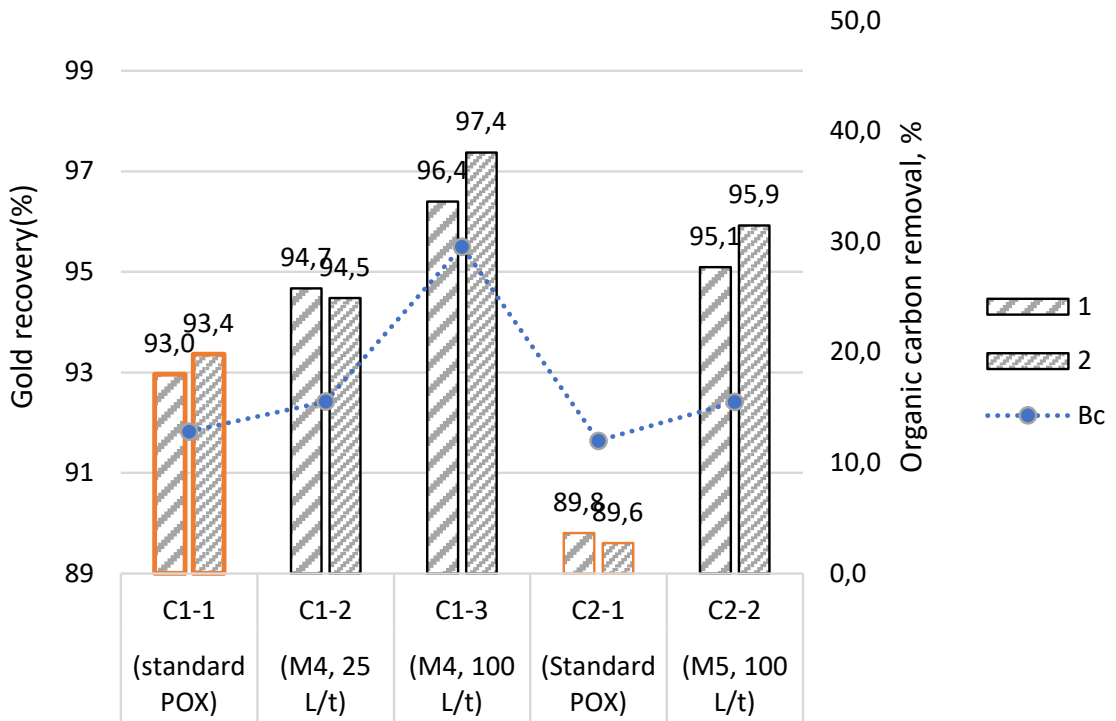


Figure 1 – Final gold recovery and degree of carbon removal from autoclave oxidation cakes of C1 and C2 concentrates with and without the addition of nitric acid

the amount of 25 L/t of acid led to an increase in gold recovery by 1.5–2.0% to 94.5–95.0%, 100 L/t - by 3.0–4.0% to 96.97 %. At the same consumption of nitric acid of 100 l/t in experiment C1-3, the gold recovery turned out to be approximately 1% higher than in experiment C2-2, which is obviously due to the longer contact time of nitric acid with the oxidized material (30 min instead of 8 min) and a greater degree of removal of organic carbon (2 times).

It can be stated that the addition of nitric acid in the amount of 25 L/t was insufficient to obtain a high gold recovery (an increase of only 1.5–2.0% relative to the design value). Close to optimal is the dosage of 100 L/t, which allows to significantly reduce the loss of gold due to autoclave preg-robbing and increase the recovery factor of the precious metal to 96-97%. Thus, the results of laboratory studies for the C1 and C2 concentrates were confirmed.

**Pressure oxidation with the addition of nitric acid at the final stage of the process is an effective method for processing carbonaceous gold-bearing raw materials with various compositions, which makes it possible to achieve high technological performance.** The action of nitric acid is to create favorable conditions in terms of carbon oxidation. First, due to the formation of a harsh oxidizing environment (high ORP), oxidation processes proceed faster, including the oxidation/destruction of organic carbon. Secondly, nitric acid acts as a substance capable of affecting the active centers of sorption on the surface of organic carbon. Both mechanisms have a positive effect on the extraction of gold from autoclave residues.

The optimal consumption of the reagent is to be determined during additional studies. The developed technology is unique and is protected by Russian Federation patent RU2732819.

# ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

*Гордеев Д.В.<sup>1</sup>, Фоменко И.В.<sup>1</sup>, Лях С.И.<sup>1</sup>, Полежаев С.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Nietz Technologies, г. Санкт-Петербург, Россия

Современные технологии переработки упорного золота позволяют перерабатывать материал с минимальными потерями, однако вовлечение высокоуглеродистых материалов до сих пор представляет большую проблему для современной золотодобывающей промышленности из-за протекания процесса прег-роббинга. Одним из наиболее востребованных способов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов является автоклавное окисление. В автоклавной металлургии золота различают два вида прег-роббинга: первый проявляется во время автоклавного окисления, второй – в процессе цианирования автоклавного остатка.

Специалистами Nietz Technologies был разработан способ снижения сорбционной активности углеродистого вещества (УВ), который заключается в стимулировании окисления и пассивации его поверхности в ходе автоклавного окисления (АО) под действием азотной кислоты. Полученные лабораторные результаты доказали перспективность использования азотной кислоты в качестве окислителя/пассиватора поверхности УВ. Протекание процесса окисления в непрерывном процессе может существенно отличаться от периодических-лабораторных опытов, ввиду чего было решено провести полупромышленные испытания на автоклавной пилотной установке (АПУ). АПУ позволяет вери-

фицировать перспективные технологические решения за счет перехода от периодического к непрерывному режиму автоклавного окисления в 50-литровом 4-секционном автоклаве, снабженном системами непрерывной подачи сырья и реагентов, а также выгрузки продуктов реакции.

В качестве исходного сырья использованы промышленные образцы сульфидных флотационных концентратов, их химический состав приведен в таблице Таблица 1, показатели, характеризующие технологические свойства сырья – в таблице Таблица 2.

Испытания процесса автоклавно-гидрометаллургической переработки концентратов на АПУ включало в себя проведение следующих операций: измельчение в шаровой мельнице, автоклавное окисление в непрерывном режиме, кондиционирование автоклавной пульпы в периодическом режиме, сгущение и фильтрация кондиционированной пульпы, контрольное цианирование автоклавных кеков.

На всех стадиях испытаний использовали дистиллированную воду с содержанием хлорид-иона менее 1 мг/л для исключения его неконтролируемого влияния на показатели процесса. Перед автоклавным окислением концентраты подвергали доизмельчению в шаровой мельнице. В зависимости от исходной крупности продолжительность измель-

**Таблица 1 – Состав исследованных проб флотоконцентратов**

Наименование	Содержание компонентов (%)								
	Au (г/т)	S орг	S	S(SO <sub>4</sub> )	C <sub>общ</sub>	As	Fe	Si	Al
C1	31,0	0,43	25,6	0,2	1,0	9,3	28,1	8,9	2,7
C2	31,1	0,48	27,8	0,7	0,6	7,9	28,2	10,1	3,0

**Таблица 2 – Характеристика флотоконцентратов**

Наименование	Показатель (% или масс. ед.)				
	FeAsS	FeS <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub> /Au	S/Au	Ext(Au)
C1	20,2	40,5	139	8181	35
C2	17,2	45,7	154	8726	26

Примечание: **En(Au)** – извлечение золота прямым сорбционным цианированием концентрата, характеризует степень упорности концентрата.

**Таблица 3 – Конечные технологические показатели в опытах с добавкой азотной кислоты**

Шифр опыта	Расход кислоты (л/т)	Продолжительность		Технологические показатели								
		общая (МИН)	с HNO <sub>3</sub> (МИН)	β <sub>s</sub> (%)	β <sub>c</sub> (%)	ОРР (mV)	Fe(II) (g/L)	Доля Fe(III) (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	C(Au) (g/t)	E(Au)1 (%)	E(Au)2 (%)
C1-1	-	49	-	99,4	13	541	0,7	97,7	43	4,2	<b>93,0</b>	<b>93,4</b>
C1-2	25	130	31	99,2	16	721	0,1	99,7	55	1,6	<b>94,7</b>	<b>94,5</b>
C1-3	100	130	31	98,8	30	725	0,1	99,8	58	1,2	<b>96,4</b>	<b>97,4</b>
C2-1	-	58	14	99,4	12	579	0,4	97,0	65	2,7	<b>89,8</b>	<b>89,6</b>
C2-2	100	57	8	97,9	16	706	0,1	99,8	68	1,9	<b>95,1</b>	<b>95,9</b>

**Примечание:** β<sub>s</sub> – Степень окисления сульфидов; β<sub>c</sub> – Степень удаления органического углерода; **ОВП** – Окислительно-восстановительный потенциал раствора; **Fe(II)** и **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Концентрация железа(II) и серной кислоты в растворе; **C(Au)** – Содержание золота в кеках цианирования; **E(Au)** – Извлечение золота в пробах до (р) и после (рк) кондиционирования.

чения в периодическом режиме варьировали от 90 до 180 минут. Измельчённую пульпу с содержанием твёрдого на уровне 50±5 % переносили в баки питания автоклава, где корректировали отношение Ж:Т.

Автоклавное окисление проводили в горизонтальном титановом автоклаве с 5 мешалками (4 секции) при параметрах: температуре 225 °С и общем давлении в автоклаве 30,5 бар(а). При таких параметрах избыточное давление кислорода в автоклаве составляло 6 бар. Распределение кислорода по секциям было следующим: М1 – 35–39 %; М2 – 35–39 %; М3 – 15–25 %; М4 – 4–5 %; М5 – 0 %.

Исходное Ж:Т на загрузке в автоклав (суммарное отношение потоков острой воды и воды с исходной пульпой к загружаемому твёрдому), подачу охлаждающей воды по секциям, среднее время пребывания пульпы в автоклаве рассчитывали перед выполнением эксперимента с помощью математической модели верифицированной работой промышленных автоклавов Покровского автоклавно-гидрометаллургического комплекса (ПАГК, ГК Петропавловск). Моделирование проводится на основании состава концентратов, производительности по сырью и параметров процесса: температуры, давления и расхода кислорода под мешалки.

Отбор проб пульпы с выгрузки автоклава начинали после выхода аппарата на устойчивый стационарный режим. В ходе каждого эксперимента отбирали по 4 пробы разгрузки автоклава (1 раз в 30 минут). В жидкой фазе

пульпы производили оперативное определение индикаторов процесса – ОВП и концентрации Fe(II). Посекционный пробоотбор выполняли после отбора четвертой пробы разгрузки.

В опытах с добавкой азотной кислоты, раствор кислоты подавали под 4 и 5 мешалки в зависимости от режима окисления специальным поршневым насосом высокого давления. Ввод кислоты в автоклав осуществлялся через отверстие в крышках перемешивающих устройств в жидкую фазу пульпы. Удельный расход в пересчёте на концентрированную азотную кислоту составлял 25 л/т или 100 л/т.

Пробы с выгрузки автоклава делили на две части, первую – фильтровали, вторую – подвергали кондиционированию при температуре 95 °С в течение 2 часов и фильтрации. Все растворы и кеки сдавали на химический и пробирный анализы. Твёрдые остатки цианировали по стандартной методике на бутылочных агитаторах (рН 10,0–10,5, Ж:Т = 4:1, C(CN) = 1–2 г/л, 5 % об. Purogold, 24 часа). Кеки после цианирования сдавали на пробирный анализ для определения остаточного содержания золота и определения доли цианируемого золота.

Технологические показатели автоклавного окисления концентратов в опытах с добавкой азотной кислоты приведены в таблице Таблица 3.

Конечное извлечение золота в автоклавных пробах C1 и C2 до (P) и после (PK)

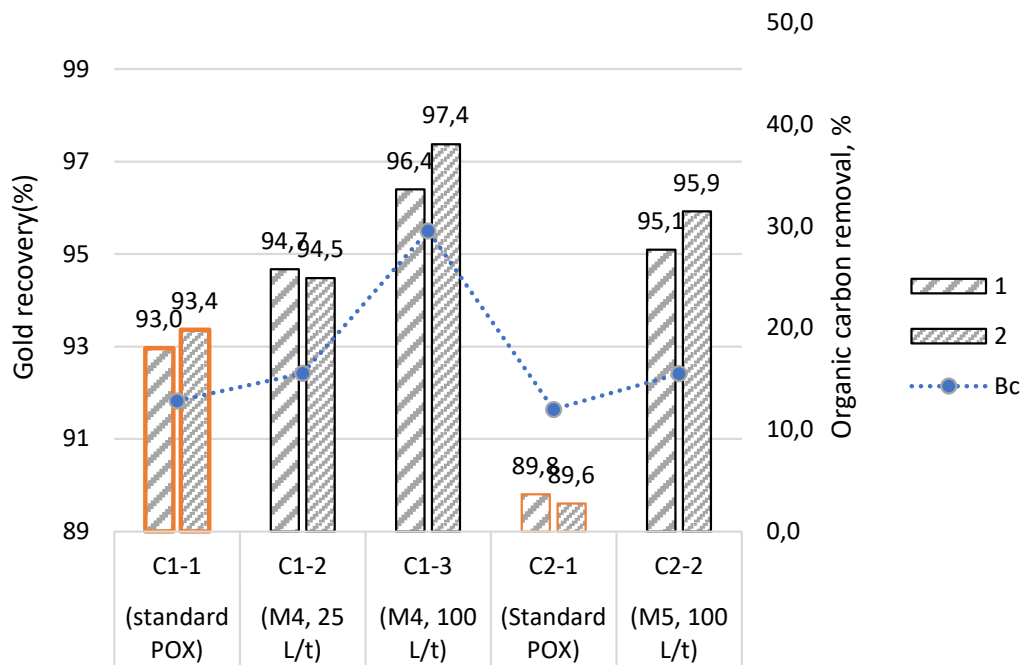


Рисунок 1 – Конечное извлечение золота и степень удаления углерода из кеков автоклавного окисления концентратов C1 и C2 с добавкой азотной кислоты и без неё

кондиционирования приведено на рисунке Рисунок 1 – Конечное извлечение золота и степень удаления углерода из кеков автоклавного окисления концентратов C1 и C2 с добавкой азотной кислоты и без неё, где также представлены данные по степени удаления органического углерода из материала ( $\beta$ c), рассчитанной по его содержанию до и после автоклавного окисления. На рисунке Рисунок 1 – Конечное извлечение золота и степень удаления углерода из кеков автоклавного окисления концентратов C1 и C2 с добавкой азотной кислоты и без неё M4 и M5 обозначают номера крышек мешалок, в которые подавали азотную кислоту.

Из приведённых данных видно, что добавка азотной кислоты способствовала повышению количества цианируемого золота в конечных продуктах автоклавного окисления и кондиционирования. Дозировка в количестве 25 л/т кислоты приводила к повышению извлечения золота на 1,5–2,0 % до 94,5–95,0 %, 100 л/т – на 3,0–4,0 % до 96–97 %. Видно, что при одинаковом расходе азотной кислоты 100 л/т в опыте C1-3 извлечение золота оказалось примерно на 1 % выше, чем в опыте C2-2, что, очевидно, связано с большим временем контакта азотной кислоты с окисленным материалом (30 мин вместо 8 мин) и большей степенью удаления органического углерода (в 2 раза).

Можно констатировать, что добавка азотной кислоты в количестве 25 л/т оказалась недостаточной для получения высокого

извлечения золота (прирост всего 1,5–2,0 % относительно проектного значения). Близкой к оптимальной является дозировка 100 л/т, позволяющей значительно снизить потери золота за счёт автоклавного прег-роббинга и повысить коэффициент извлечения драгметалла до 96–97 %. Таким образом, результаты лабораторных исследований для концентратов C1 и C2 подтвердились.

**Автоклавное окисление с добавкой азотной кислоты на заключительной стадии процесса является эффективным способом переработки углистого золотосодержащего сырья различного состава, позволяющим достигать высоких технологических показателей.** Действие азотной кислоты заключается в создании благоприятных условий с точки зрения окисления углерода. Во-первых, благодаря формированию жёсткой окислительной среды (высокий ОВП) процессы окисления протекают быстрее, в том числе окисление/деструкция органического углерода. Во-вторых, азотная кислота выступает как вещество, способное воздействовать на активные центры сорбции на поверхности органического углерода. Оба механизма оказывают положительное влияние на извлечение золота из автоклавных остатков.

Оптимальный расход реагента подлежит определению в ходе дополнительных исследований. Разработанная технология является уникальной и защищена патентом РФ RU2732819.



# PROSPECTS FOR IMPROVING TITANIUM PRODUCTION METHODS

*Chemezov O.V., Babintsev A.A., Trushkova A.A.*

Institute of new materials and technologies of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation

Titanium is a unique structural material, due to its low specific gravity, mechanical and heat resistance, as well as corrosion resistance in aggressive environments. The content of titanium in the earth's crust is about 0.6%. Therefore, the reserves of its ores are quite large and not scarce. The cost of obtaining Ti metal from ore by the energy-intensive Kroll method (currently adopted in the Russian Federation) is high, which does not allow this metal to be widely introduced into various industries, except for the military and aerospace. The main steps of this method [1, 2]: 1) chlorination of rutile or titanium slag with  $\text{Cl}_2$ -based anode gas obtained in the production of Mg. The initial titanium oxide is chlorinated in the presence of carbon to obtain titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) and a number of other impurity chlorides. The processes of separation of chlorides of various metals by rectification methods make it possible to obtain very pure  $\text{TiCl}_4$ ; 2) reducing titanium  $\text{TiCl}_4$  with metal Mg to obtain a titanium sponge; 3) vacuum distillation, in which the titanium sponge is separated from residual magnesium and  $\text{MgCl}_2$ ; 4) an electrolysis process in which magnesium chloride ( $\text{MgCl}_2$ ) isolated in the reduction and distillation processes is regenerated into chlorine gas and Mg metal; 5) grinding and classification of titanium sponge, which is sent to vacuum remelting to obtain ingots of pure titanium or its alloys.

The main advantage of the process of magnesium-thermal production of titanium is the integrity and completeness of the production cycle. The closed production cycle allows to regenerate the used reagents magnesium and chlorine according to a parallel technological scheme, thereby reducing economic costs. Also a very important aspect is the possibility of producing high purity sponge titanium, a titanium content of 99.998% and a low oxygen concentration of about 500 ppm [3].

However, despite a number of advantages, the technology of magnesium thermal production of titanium has significant disadvantages. The most significant of which are: 1) frequency and low productivity of titanium reduction and separation operations; 2) the use of chlorine and high process temperature - reduces the energy capacity and environmental friendliness of the technology, requires special working conditions and environmental protection; 3) the process

of magnesium-thermal requires the creation of parallel production of Mg, which entails additional capital costs; 4) the final product of production - the titanium sponge has an inhomogeneous chemical composition, requires additional sorting, crushing and pressing operations, always contains iron impurities; 5) complexity and high energy capacity of process equipment.

Let's dwell in more detail on the stages of the process. Why it became necessary to convert titanium oxide (the main component of Ti ores) to  $\text{TiCl}_4$ . The fact is that it is extremely difficult to separate metal oxides of impurities from  $\text{TiO}_2$ . Existing technologies require enormous energy costs, therefore, they are not economically profitable. At the same time, the technology of separating metal chlorides by rectification has been used on an industrial scale and makes it possible to obtain very pure  $\text{TiCl}_4$ . In addition, the permissible oxygen content in titanium metal is extremely small and strictly regulated.

There are proposals for a fluoride method of processing rutile with elemental fluorine [4, 5] to obtain a mixture of metal fluorides of impurities and  $\text{TiF}_4$ . Then it is proposed to conduct electrolysis of  $\text{TiF}_4$  in low-melting fluoride electrolyte  $\text{LiF-KF-NaF}$  with  $T_{\text{melt}} = 472^\circ\text{C}$ . Such a technology is used to process uranium compounds. Most likely, this process will not find industrial application primarily due to the lack of cheap structural materials capable of withstanding the atmosphere of fluorine and the influence of the melt of fluoride salts.

The most controversial in the Kroll process is the magnesium-thermal redistribution. Many researchers have made attempts to reduce energy and economic costs and increase the productivity of magnesium thermal recovery operations [6]. A prerequisite for titanium reduction is high purity and high consumption of magnesium metal, about 1.7 tons of Mg per 1 ton of titanium

Other possible and available metals reducing agents are Na and Ca, but the cost of their production is greater than that of magnesium. Note that sodium metallothermy is characterized by the production of titanium powders in the form of a finer fraction. This property is useful for powder metallurgy. In general, it is extremely difficult to control the fractional composition of titanium powders by metallothermy. In this case, there is no

competition for an electrochemical method that allows smoothly changing the structure of the cathode deposit of metal from powders up to coherent coatings - with a smooth change in current density.

There are patents for the aluminothermic preparation of Ti from its tetrachloride. Dispersed Al ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  m) in opposite flows of inert gas and  $\text{TiCl}_4$  interacts in the temperature range of 500-800°C [7]. Complex equipment is needed in this case and titanium contamination with aluminum is inevitable. The method is suitable for the production of Al-Ti ligatures and alloys, but not pure titanium.

The main difficulties in producing titanium are that the content of a number of impurity elements in the raw material is unacceptable, especially for iron and oxygen. Electric current is, in fact, the cleanest reducing agent. Therefore, attempts are repeatedly made to obtain metallic titanium by electrolysis. In aqueous electrolytes, titanium cannot be obtained due to a narrow electrochemical potential window. Although, it is tempting, working at relatively low temperatures, and therefore with low energy costs, to obtain a refractory metal in its pure form. In addition, in this case, it is possible to receive smoothly adjusting the morphology of sediments from powders of different fractions to coherent sediments.

In the last two decades, studies in the field of molten ionic liquids, where there is a large organic cation, have expanded in explosive nature. Ionic liquids exhibit a wide operating temperature range (typically - 40° C to +200°C), good thermal stability, high ionic conductivity, and a large electrochemical window [8]. Work is known in ionic liquids such as  $\text{AlCl}_3$ -[EMI]<sub>m</sub>Cl and  $\text{AlCl}_3$ -[BMI]<sub>m</sub>Cl, where it was possible to obtain aluminum precipitates in the form of powders at room temperature [9]. It is of interest to replace  $\text{AlCl}_3$  with  $\text{TiCl}_4$  in similar systems and try to recover titanium metal at room temperatures.

The formation of fine powders of Ti-Al alloys from such systems has already been experimentally confirmed in the temperature range from 70 to 100°C [10]. Electrochemical reduction of  $\text{TiCl}_4$  in 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium azide at  $T = 65^\circ\text{C}$  [11] has been studied. In general, due to the lack of development of the topic of titanium-containing ion liquids for electrolysis  $\text{TiCl}_4$  the production of titanium on an industrial scale from such media seems to be a distant prospect, but scientific developments in this direction are certainly necessary.

In connection with the possibility of implementing a low-temperature process for

producing titanium, the patent of A.I. Begunov et al. [12] is of interest. Writers propose to obtain titanium powder from  $\text{TiCl}_4$  in a continuous mode. The process is carried out with the help of dispersed Al, in the temperature range from -23 to + 137°C. The reduction products of Ti and  $\text{AlCl}_3$  powders suspended in the  $\text{TiCl}_4$  as a "Newtonian liquid" are withdrawn from the reactor and fed to the filter. The liquid  $\text{TiCl}_4$  is returned to the reactor.  $\text{AlCl}_3$  are sublimated and condensed into solid product. Filters with titanium powder are sent for processing. Unfortunately, there is no information about the purity of the resulting titanium.

Let's return to the electrolysis process - consider as electrolytes molten salts, and more specifically - the most accessible halides of alkali (Li, K, Na) and alkaline-earth (Ca, Mg) metals, or rather their low-melting mixtures - to reduce the energy consumption of the process. Particular attention should be paid to the hygroscopicity of salts (especially for LiCl,  $\text{CaCl}_2$ , KF), because the slightest traces of oxide and hydroxide ions make it difficult to obtain high-quality titanium. For the same reason, it is necessary to provide an atmosphere of dry purified argon in the cell. The bath can be fed with pure  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiF}_4$ .

In the bath of alkali metal chlorides,  $\text{TiO}_2$  dissolves poorly, in fluoride - better. On the other hand, the fluoride bath is extremely difficult to clean from traces of moisture and oxygen, and this is detrimental to high-quality electrolytic titanium. In addition, problems of corrosion resistance of electrolysis cell constructional materials increase with the use of a fluoride bath. There is a way out of the situation.

This is a compromise - using a chloride-fluoride bath where there is intermediate solubility of titanium oxide and the aggressiveness of the melt to the constructional materials of the bath is reduced. To get rid of traces of oxygen in the cathode space, an electrolytic cell with two chambers and a bipolar liquid metal electrode can be used. The anode compartment, which receives titanium oxide or titanium waste contaminated with  $\text{TiO}_2$ , may even be under an air atmosphere. It contains a chloride-fluoride melt with dissolved titanium oxide. A graphite anode, a mixture of CO and  $\text{CO}_2$  gases is released on it in this case, it is better to use a non-consumable anode from a mixture of electrically conductive oxides or cermets, on which oxygen will be released [13]. The heat exchange of the walls is organized so that a side dish of frozen salt is formed on them. At the bottom of the bath is a liquid metal electrode, for example of Bi-Ti alloy. This electrode is bipolar. In the anode compartment, it operates as a cathode and is enriched in titanium. In

the cathode compartment, it works like an anode and is depleted in titanium.

Communication between the cathode and anode compartments is carried out using a liquid metal electrode through an opening in a partition located at the bottom of the cell and which is completely filled with a liquid alloy. The problem of uniform distribution of titanium over the volume of the bipolar electrode alloy can be achieved by selecting a pulse current of a certain duty cycle.

The cathode compartment is located under Ar atmosphere and contains chloride melt. The chloride melt is necessary to facilitate subsequent washing of the cathode precipitate Ti from electrolyte residues. This design of the cell will prevent the oxide and hydroxide ions penetrating into the cathode space of the cell. As a result, it is possible to feed titanium waste contaminated with  $TiO_2$  to the bath.

The Cambridge process attracts close attention of the researchers [14]. A cathode material made of a pressed metal oxide powder (e.g.,  $TiO_2$ ) is reduced by a solution released by electrolysis or alkaline (f.e. Li), or an alkaline-earth metal (f.e. Ca). Most likely, the productivity

of such a process, even when choosing optimal process conditions, will be small, since the rates of diffusion processes of alkali metal in a solid body ( $TiO_2$  particle) are significantly inferior in speed to diffusion processes in salt melts [15]. As a result, high process temperatures are needed, and this increases the requirements for structural materials of plants.

### Conclusions

In general, it can be concluded that the main efforts to organize the production of titanium in the future will be associated with a decrease in process temperature, the search and selection of corrosion-resistant structural materials and the selection of technical solutions that allow organizing a continuous process. This process is more likely to be electrolytic rather than metallothermic, although a successful combination is possible. The main advantage of electrolysis is the ability to smoothly control the structure of cathode deposits. Note the fundamental possibility of galvanoplasty of titanium coatings, when instead of a massive Ti part, a thin solid layer of titanium is applied to the surface of a cheaper metal.

### References

- 1 Nikami K., Okabe T.H., Ono K. // Review on Titanium Refining Research, and Future Scope for Development of New Production Process // Shigen-to-Sozai. – 2002. – V.118. – P.529-535.
- 2 Takeda O., Ouchi T., Okabe T.H. // Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling // Metallurgical and Materials Transactions. – 2020. – V.51. – P.1315-1328.
- 3 Xia, Yang et al. // Energy consumption of the Kroll and HAMR processes for titanium production // Extractive Metallurgy of Titanium. – 2020. – P.389-410.
- 4 Karelin V.A., Kameneva O.V. // Fluoride method of rutile concentrate processing // Izv. TPU, 2006, vol. 309, No. 3, p. 94-99.(rus)
- 5 Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V. // Electrolytic production of titanium powders in fluoride melts // Izv. TPU, 2013, vol. 323, No. 3, p. 82-87.(rus)
- 6 Seagle S.R. // Titanium processing // Encyclopaedia Britannica. – 2019, <https://www.britannica.com/technology/titanium-processing>.
- 7 Begunov A.I., Begunov A.A. // Method of aluminum-thermal production of titanium // Pat RF No. 2559075 op. 10.08.2015 Bull No. 22.(rus)
- 8 Olivier-Bbignon H., Magna L. // Ionic Liquids. Perspective for organic and catalytic reaction // Molten salts bulletin (ed. Gaune-Escard M.) N°75 (2002) p.2-15, Marseille, France.
- 9 Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. // Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Electrochimica Acta. – 2021. – V.389. – P. 138-715.
- 10 Andriyko Yu, Nauer G.T. // Electrochemistry of  $TiCl_4$  in 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium azide // Electrochimica Acta. – 2007 – V.53. – P.957-962
- 11 Pradhan D., Reddy R.G. // Electrochemical production of Ti-Al alloys using  $TiCl_4$ - $AlCl_3$ -1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) electrolytes // Electrochimica Acta. – 2009. – V.54. – N°6. – P. 1874-1880.
- 12 Begunov A.I., Begunov A.A. // Method of producing titanium by reduction from titanium tetrachloride Pat. WO2014209173A1. Publ. 31.12.2014
- 13 Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Nekrasov V.N., Ananyev M.V.. Studies on the oxidation rate of metallic inert anodes by measuring the oxygen evolved in lowtemperature aluminium electrolysis // J. Appl. Electrochem. 2011. V.41, N°11. P.13011309.
- 14 Balikhin A.V., Simonov M.I. // Production of titanium, alloys and composite materials by the method of electrolysis of oxides in the melt of calcium chloride: FFC Cambridge process. Overview // Integrated use of mineral raw materials, 2017, No. 4, p. 12-20.
- 15 Kar P., Evans J.W. // A shrinking core model for electro-deoxidation of metal oxides in molten halide salts // Electrochimica Acta. – 2008 – V.53. – N°16. – P.5260-5265.

# ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА

*Чемезов О.В., Бабинцев А.А., Трушкова А.А.*

Институт новых материалов и технологий, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Российская Федерация

Титан – уникальный конструкционный материал, благодаря своему малому удельному весу, механической и жаропрочности, а также коррозионной стойкости в агрессивных средах. Содержание титана в земной коре около 0,6 %, то есть запасы его руд достаточно велики и не дефицитны.

Себестоимость получения металлического Ti из руды энергоёмким методом Кролла (принятом в настоящее время в РФ) велика, что не позволяет широко внедрить этот металл в различные отрасли промышленности, кроме военных и аэрокосмических. Основные этапы этого метода [1, 2]: 1) хлорирование рутила или титанового шлака - анодным газом на основе Cl<sub>2</sub>, получаемом при производстве Mg. Исходный оксид титана хлорируют в присутствии углерода с получением тетрахлорида титана (TiCl<sub>4</sub>) и ряда других хлоридов примесей. Процессы разделения хлоридов различных металлов методами ректификации позволяют получать очень чистый TiCl<sub>4</sub>; 2) восстановление TiCl<sub>4</sub> титана металлическим Mg с получением титановой губки; 3) вакуумная дистилляция, при которой титановую губку отделяют от остаточного магния и MgCl<sub>2</sub>; 4) процесс электролиза, в котором хлорид магния (MgCl<sub>2</sub>), выделенный в процессах восстановления и дистилляции, регенерируются в газообразный хлор и металлический Mg; 5) измельчение и классификация титановой губки, которая отправляется на вакуумный переплав для получения слитков чистого титана или его сплавов.

Главным преимуществом процесса магниетермического производства титана является цельность и законченность производственного цикла. Замкнутый цикл производства позволяет регенерировать используемые реагенты магний и хлор по параллельной технологической схеме, тем самым сокращая экономические затраты. Также весьма важным аспектом является возможность получения высокочистого губчатого титана, содержанием титана 99,998 % и низкой концентрацией кислорода, составляющей около 500 ppm [3].

Однако, не смотря на ряд преимуществ, технология магниетермического производства титана имеет существенные недостатки.

Наиболее значимые из которых: 1) периодичность и низкая производительность операций восстановления и отделения титана; 2) использование хлора и высокой температуры процесса - снижает энергоёмкость и экологичность технологии, требует особых условий работы и охраны окружающей среды; 3) магниетермия требует создания параллельного производства Mg, что влечет дополнительные капитальные затраты; 4) конечный продукт производства – титановая губка имеет неоднородный химический состав, требует дополнительные операции сортировки, дробления и прессования, всегда содержит примеси железа; 5) сложность и высокая энергоёмкость технологического оборудования.

Остановимся более подробно на стадиях процесса. Почему возникла необходимость перевода оксида титана (основной компонент Ti руд) в TiCl<sub>4</sub>. Дело в том, что отделить оксиды металлов примесей от TiO<sub>2</sub>, чрезвычайно трудно. Существующие технологии требуют колоссальных энергозатрат, поэтому, экономически не выгодны. В тоже время технология разделения хлоридов металлов путем ректификации отработана в промышленном масштабе и позволяет получать очень чистый TiCl<sub>4</sub>. Кроме того, допустимое содержание кислорода в металлическом титане крайне мало и строго регламентировано.

Существуют предложения по фторидному способу переработки рутила с помощью элементарного фтора [4,5] с получением смеси фторидов металлов примесей и TiF<sub>4</sub>. Затем предлагается проводить электролиз TiF<sub>4</sub>, в низкотемпературном фторидном электролите LiF-KF-NaF с Tпл = 472 °С. Подобная технология применяется для переработки соединений урана. Скорее всего, этот процесс не найдет промышленного применения в первую очередь из-за отсутствия дешевых конструкционных материалов способных выдержать атмосферу фтора и воздействие расплава фторидных солей.

Наиболее спорным в процессе Кролла является магниетермический передел. Многие исследователи предпринимали попытки снизить энергетические и экономические затраты и увеличить производительность операций магниетермического восстановления

[6]. Обязательным условием восстановления титана является высокая чистота и большой расход металлического магния, порядка 1,7 т Mg на 1 т титана

Другие возможные и доступные металлы восстановители – это Na и Ca, но себестоимость их производства больше, чем у магния. Отметим, что для металлургии натрия характерно получение порошков титана в виде более мелкой фракции. Это свойство полезно для порошковой металлургии. В целом управлять фракционным составом порошков титана методом металлургии чрезвычайно сложно. В этом случае вне конкуренции электрохимический способ, позволяющий плавно изменять структуру катодного осадка металла от порошков вплоть до когерентных покрытий - при плавном изменении плотности тока.

Имеются патенты по алюмотермическому получению Ti из его тетрахлорида. Дисперсный Al ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  м) во встречных потоках инертного газа и  $TiCl_4$  взаимодействует в интервале температур 500–800 °C [7]. Здесь необходима сложная аппаратура и неизбежно загрязнение титана алюминием. Метод подходит для получения лигатур и сплавов Al-Ti, но не чистого титана.

Основные трудности получения титана - недопустимо содержание ряда элементов-примесей, находящихся в сырье, особенно это касается железа и кислорода. Электрический ток – по сути, самый чистый восстановитель. Поэтому неоднократно предпринимаются попытки получать металлический титан электролизом. В водных электролитах титан получить не возможно из-за узкого электрохимического окна потенциалов. Хотя заманчиво, работая при относительно небольших температурах, а, следовательно, с низкими энергозатратами, - получать тугоплавкий металл в чистом виде, причем плавно регулируя морфологию осадков от порошков разных фракций до когерентных осадков.

В последние два десятилетия взрывным характером расширяются исследования в области расплавов ионных жидкостей, где имеется большой органический катион. Ионные жидкости демонстрируют широкий рабочий диапазон температур (обычно от -40 °C до 200 °C), хорошую термическую стабильность, высокую ионную проводимость и большое электрохимическое окно [8].

Известны работы в ионных жидкостях типа  $AlCl_3$ -[EMI]<sub>m</sub>Cl и  $AlCl_3$ -[BMI]<sub>m</sub>Cl, где удалось получить осадки алюминия в виде порошков при комнатной температуре [9]. Представляет интерес заменить  $AlCl_3$  на  $TiCl_4$

в подобных системах (или аналогичных им) и попробовать осуществить выделение металлического титана при комнатных температурах. Образование мелких порошков Ti-Al сплавов из подобных систем уже экспериментально подтверждено в диапазоне температур от 70 до 100 °C [10]. Изучено электрохимическое восстановление  $TiCl_4$  в 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium azide при T=65 °C [11]. В целом, из-за не разработанности тематики титаносодержащих ионных жидкостей для электролиза  $TiCl_4$ , получения титана в промышленном масштабе из подобных сред представляется отдаленной перспективой, но научные разработки в этом направлении – безусловно, необходимы.

В связи с возможностью осуществления низкотемпературного процесса получения титана - представляет интерес патент Бегунова А.И. и др. [12]. Авторы предлагают получать в непрерывном режиме титановый порошок из  $TiCl_4$ . Процесс осуществляют с помощью дисперсного Al, в диапазоне температур от -23 до +137 °C. Продукты восстановления порошки Ti и  $AlCl_3$ , взвешенные в  $TiCl_4$ , в виде "ньютоновской жидкости", выводятся из реактора и подаются на фильтр. Жидкий  $TiCl_4$  - возвращается в реактор.  $AlCl_3$  сублимируют, и конденсируют в твердый продукт. Фильтры с порошком титана отправляют на переработку. К сожалению, нет информации о чистоте полученного титана.

Вернемся к процессу электролиза - рассмотрим в качестве электролитов расплавы солей, а конкретнее – наиболее доступные галогениды щелочных (Li, K, Na) и щелочно-земельных (Ca, Mg) металлов, а вернее их низкоплавкие смеси - для снижения энергоемкости процесса. Особое внимание следует уделять гигроскопичности солей (особенно для LiCl,  $CaCl_2$ , KF), ибо малейшие следы оксид и гидроксид ионов - затрудняют получение качественного титана. По этой же причине необходимо обеспечить атмосферу сухого очищенного аргона в электролизере. Питание ванн можно осуществлять чистыми  $TiO_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiF_4$ .

В ванне хлоридов щелочных металлов  $TiO_2$  растворяется плохо, во фторидной - лучше. С другой стороны, фторидную ванну крайне сложно очистить от следов влаги и кислорода, а это губительно для качественного электролитического титана. Кроме того, с использованием фторидной ванны возрастают проблемы коррозионной стойкости конструкционных материалов электролизера. Выход из ситуации есть.

Это компромисс с использованием хлоридно-фторидной ванны, где имеется про-

межуточная растворимость оксида титана, а агрессивность расплава к конструкционным материалам ванны снижена. Для избавления от следов кислорода в катодном пространстве можно использовать электролизер с двумя камерами и биполярным жидким металлическим электродом. Анодный отсек, куда поступает оксид титана или отходы титана, загрязненные  $TiO_2$ , может находиться даже под атмосферой воздуха. В нём находится хлоридно-фторидный расплав с растворенным оксидом титана. Анод из графита, в этом случае на нем выделяется смесь  $CO$  и  $CO_2$ . Лучше использовать нерасходуемый анод из смеси электропроводных оксидов или кермета, на котором будет выделяться кислород [13]

Теплообмен стенок электролизера организован так, чтобы на них формировался гарнисаж из застывшей соли. На дне ванны находится жидкий металлический электрод, например, из сплава  $Bi-Ti$ . Это электрод биполярный. В анодном отсеке он работает как катод и обогащается по титану. В катодном отсеке он работает как анод и обедняется по титану.

Сообщение между катодным и анодными отсеками осуществляется с помощью жидкометаллического электрода через отверстие в перегородке, расположенного у днища электролизера и которое полностью заполнено жидким сплавом. Задачу равномерного распределения титана по объёму сплава биполярного электрода можно обеспечить, подобрав импульсный ток определенной скважности.

Катодный отсек находится под атмосферой  $Ag$  и содержит хлоридный расплав. Хлоридный расплав необходим для облегчения последующей отмывки катодного осадка  $Ti$  от остатков электролита. Такая конструкция электролизера не позволит оксид- и гидроксид-ионам проникать в катодное пространство электролизера. В результате, появляется возможность питать ванну отходами титана, загрязненными  $TiO_2$ .

Пристальное внимание исследователей привлекает Кэмбриджский процесс [14]. Катодный материал, изготовленный из прессованного порошка оксида металла (например,  $TiO_2$ ), восстанавливается, за счет раствора, выделяемых электролизом, или щелочного (f.e.  $Li$ ), или щелочноземельного металла (f.e.  $Ca$ ). Скорее всего, производительность такого процесса даже при подборе оптимальных условий процесса - будет мала, так как скорости диффузионные процессы щелочного металла в твёрдом теле (частичке  $TiO_2$ ) значительно уступают по скорости диффузионным процессам в расплавах солей [15]. В результате нужны высокие температуры процессов, а это повышает требования к конструкционным материалам установок.

### **Выводы**

В целом, можно заключить, что основные усилия по организации получения титана в будущем будут связаны с понижением температуры процесса, поиска и подбора коррозионноустойчивых конструкционных материалов и выбора технических решений, позволяющих организовать непрерывный процесс. С большей вероятностью этот процесс будет электролитическим, а не металлотермическим, хотя возможно их успешное сочетание. Основное преимущество электролиза – возможность плавного управления структурой катодных осадков. Отметим принципиальную возможность гальванопластики титановых покрытий, когда вместо массивной детали из  $Ti$  на поверхность более дешевого металла наносится тонкий сплошной слой титана.

## Список литературы

- 1 Nikami K., Okabe T.H., Ono K. // Review on Titanium Refining Research, and Future Scope for Development of New Production Process // Shigen-to-Sozai. – 2002. – V.118. – P.529-535.
- 2 Takeda O., Ouchi T., Okabe T.H. // Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling // Metallurgical and Materials Transactions. – 2020. – V.51. – P.1315-1328.
- 3 Xia, Yang et al. // Energy consumption of the Kroll and HAMR processes for titanium production // Extractive Metallurgy of Titanium. – 2020. – P.389-410.
- 4 Карелин В.А., Каменева О.В.// Фторидный способ переработки рутилового концентрата // Изв. ТПУ, 2006, т.309, №3, с.94-99.
- 5 Карелин В.А., Страшко А.Н., Дубровин А.В.// Электролитическое получение титановых порошков во фторидных расплавах // Изв. ТПУ, 2013, т.323, №3, с.82-87.
- 6 Seagle S.R. // Titanium processing // Encyclopaedia Britannica. – 2019, <https://www.britannica.com/technology/titanium-processing>.
- 7 Бегунов А.И., Бегунов А.А.// Способ алюмотермического получения титана // Пат.РФ № 2559075 опубл.10.08.2015 Бюлль№22.
- 8 Olivier-Bbignonour H., Magna L. // Ionic Liquids. Perspective for organic and catalytic reaction // Molten salts bulletin (ed. Gaune-Escard M.) №75 (2002) p.2-15, Marseille, France.
- 9 Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. // Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Electrochimica Acta. – 2021. – V.389. – P. 138-715.
- 10 Andriyko Yu, Nauer G.T. // Electrochemistry of TiCl<sub>4</sub> in 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium azide // Electrochimica Acta. – 2007 – V.53. – P.957-962
- 11 Pradhan D., Reddy R.G.//Electrochemical production of Ti-Al alloys using TiCl<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub>-1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) electrolytes // Electrochimica Acta. – 2009. – V.54. – №6. – P. 1874-1880.
- 12 Бегунов А.И., Бегунов А.А. // Способ получения титана восстановлением из тетрахлорида титана Pat. WO2014209173A1. Publ. 31.12.2014
- 13.Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Nekrasov V.N., Ananyev M.V.. Studies on the oxidation rate of metallic inert anodes by measuring the oxygen evolved in low temperature aluminium electrolysis // J. Appl. Electrochem. 2011. V.41, №11. P.13011309.
- 14Балихин А.В., Симонов М.И. // Получение титана, сплавов и композиционных материалов методом электролиза оксидов в расплаве хлорида кальция: FFC Cambridge process. Обзор // Комплексное использование минерального сырья, 2017, №4, с.12-20.
- 15 Kar P., Evans J.W.// A shrinking core model for electro-deoxidation of metal oxides in molten halide salts // Electrochimica Acta. – 2008 – V.53. – №16. – P.5260-5265.

# PALLADIUM EXTRACTION FROM CHLORIDE SOLUTIONS WITH THE DISULFIDE OF DITHIOPHOSPHINIC ACID

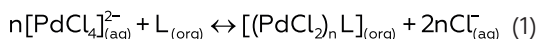
*Grigorieva N.A., Fleitlikh I.Yu.*

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"; Academgorodok, 50/24, 660036;  
Krasnoyarsk, Russia

Interest in these processes has increased markedly due to the challenges of palladium recovery from spent catalysts, in particular, from automobile catalysts. Extraction with neutral sulfur-containing extractants is of interest. Such extractants do not only efficiently recover palladium, but they are also highly selective for Pd over other impurity metals.

Data on palladium extraction from chloride solutions with the disulfide of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (L) are presented in this work. The disulfide of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid ( $R_2P(S)-S-S-(S)PR_2$ , L) prepared from dithiophosphinic acid [ $(R_2P(S)SH$ , CYANEX 301] was used as the extractant.

The extraction of palladium with the disulfide (L) occurs due to the replacement of two chloride ions in the anionic complex of palladium with the disulfide molecules by the reaction given in Eq. 1:



The extraction of palladium with the disulfide is slow. The low extraction rate is caused by the low rate of replacement of chloride ions in the inert complex  $[PdCl_4]^{2-}$  with the extractant molecules in the aqueous phase.

When changing the diluent from toluene to octyl alcohol, the extraction rate increases due to the fact that octyl alcohol can act both as a solvent and as a catalyst for the extraction of palladium.

The catalytic effect of trioctylamine (TOA) on the extraction of Pd with the disulfide was even greater. Thus, in the presence and in the absence of TOA, the degree of palladium recovery was 99.6 % at a contact time of 5 min and 19.0 % at a contact time of 10 min respectively.

The change in the palladium content in the aqueous phase as a function of time is satisfactorily described by a first order kinetic equation.

Palladium extraction decreases as the concentration of hydrochloric acid increases from 0.5 to 4.0 mol/L. Based on the data obtained, the extraction of palladium with the disulfide in toluene was found to be due to the formation of the complexes  $[(PdCl_2) \cdot L]$  and  $[(PdCl_2)_2 \cdot L]$  in the organic phase.

The disulfide and TOA mixtures were shown to be highly efficient for the extraction of palladium from hydrochloric acid solutions containing such metal impurities as Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na, and Al. In a single extraction stage, the degree of palladium recovery was 97.22 %, while the extraction of impurity metals did not exceed 0.46 %.

The systems based on the disulfide and TOA can be used for the extraction of palladium from the hydrochloric acid solutions derived from leaching of various raw materials, including spent automobile catalysts.



# ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИСУЛЬФИДОМ ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю.*

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук  
– обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Интерес к экстракционным процессам заметно возрос в связи с необходимостью извлечения палладия из растворов переработки отработанных катализаторов, в том числе, автомобильных. Особый интерес вызывает экстракция палладия нейтральными серусодержащими экстрагентами. Экстрагенты этого типа не только эффективно извлекают палладий, но и отличаются высокой селективностью по отношению к другим металлам.

В настоящей работе представлены данные по экстракции палладия из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты,  $[R_2P(S)-S-S-(S)PR_2]$  (L). Предложенный дисульфид синтезирован из бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301), производство которой налажено в промышленном масштабе.

Экстракция палладия обусловлена заменой двух хлорид-ионов в анионном комплексе палладия на молекулы дисульфида, уравнение экстракции может быть записано следующим образом:



Экстракция палладия дисульфидом в толуоле замедленна. Медленная скорость экстракции определяется низкой скоростью процессов замещения хлорид-ионов в комплексе  $[PdCl_4]^{2-}$  на молекулы экстрагента, проходящих в водной фазе.

При переходе от толуола к октиловому спирту скорость экстракции возрастает. Т.е. октиловый спирт выступает в данном случае не только как растворитель, но и как катализатор экстракции палладия.

В ещё большей степени каталитический эффект проявляется при экстракции Pd дисульфидом в присутствии триоктиламина (ТОА). Степень извлечения палладия составила 99,6% уже при  $\tau = 5$  минут, тогда как без добавки  $\epsilon$  составила всего 19,0% при  $\tau = 10$  минут. Сам ТОА практически не вносит существенного вклада в извлечение палладия.

Изменение содержания палладия в водной фазе в зависимости от времени удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Экстракция палладия с увеличением концентрации соляной кислоты (0,5-4,0 моль/л HCl) уменьшается.

Сделан вывод, что экстракция палладия дисульфидом в толуоле обусловлена образованием в органической фазе комплексов состава  $[(PdCl_2) \cdot L]$  и  $[(PdCl_2)_2 \cdot L]$ .

Смеси дисульфида с ТОА показали высокую эффективность при извлечении палладия из солянокислых растворов, содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na, Al). Степень извлечения палладия за одну ступень составила 97,22%, при этом извлечение примесей не превышало 0,46%. Резэкстракция палладия из органической фазы проводится растворами тиомочевины в соляной кислоте.

Экстракционные системы дисульфида с ТОА могут быть использованы при извлечении палладия из растворов солянокислого выщелачивания различного сырья, в том числе, отработанных автомобильных катализаторов.

# ABOUT MOBILITY AND SOME FORMS OF GOLD DURING LEACHING OF THEM WITH HUMIC AGENTS

*Zashikhin A., Suvorova O.*

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

On the one hand, along with the depletion of traditional sources of extraction of gold and minerals in general from the subsoil, technological difficulties in the development of fundamentally new deposits, on the other hand, the availability, properties and potential of humic preparations, as well as the trend to integrate mining sciences and disciplines [1] on the other hand, an important role can be played by geotechnology, using humic substances (HS). Humic acids (HA) can be considered as one of the most attractive components of HS for research and development of technologies for the extraction of minerals. Gold-containing humic acids (HAAu) in the future can be considered as target products (concentrates) obtained during the complex processing of, for example, gold-containing coals and peats [2-6], when using hydrometallurgical methods of gold extraction by alkaline solutions from ores, containing in essential quantity carbonaceous substances, for example, of carlin-type [7,8] and with characteristic persistence [9, 10], including possible use of humic substances as reagents in enrichment technology [11, 12]. At the same time it is necessary to note the increasing interest in knowledge-intensive sorption and filtration technologies of humic acid extraction [13,14], as well as biotechnologies for releasing gold from refractory carbonaceous substances into water-soluble humic products during beneficiation [15]. All of the above determines the interest in this topic of research and allows to judge the prospects of the chosen direction.

In the present work we consider the results of experiments, which allow to make some

estimation of mobility and forms of gold at its leaching by humic preparations, as well as at coagulation of humic acids in a range from pH 2 to pH 5,6 by products of centrifugation. The results of amino acid analysis of HAs before and after interaction with ammonium hydroxide are given.

Centrifugation [16] for 15 min at a speed of 4000 rpm was used as a basic method of separation of gold-containing products of humic preparations. HAAu and modified humic acids (HAAuM) were obtained in alkaline medium in the presence of ammonium hydroxide according to the method described in [17].

At the first stage of the work, we evaluated the effect of reprecipitation of humic acids on the distribution of gold in the products of centrifugation. Gold-containing alkaline solutions of HAAu and HAAuM, with metal content of 4.78 mg/l and 31.2 mg/l, respectively (the data were obtained by atomic absorption, spectrometer Perkin Elmer A Analyst 400) after reduction to pH 2 with hydrochloric acid were centrifuged. Then the supernatant was drained and the precipitate was flushed into a flask, brought to pH 12 and volume of 10 ml with alkali. Thus, HA were precipitated and dispersed three times. The supernatant was analyzed after each repetition for gold content. The HAAu and HAAuM precipitates were dissolved again with alkali after the final step and analyzed for gold to obtain the residual concentration of the organically bound metal.

# О ПОДВИЖНОСТИ И НЕКОТОРЫХ ФОРМАХ ЗОЛОТА ПРИ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ГУМИНОВЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

*Зашихин А.В., Суворова О.Н.*

Институт химии и химической технологии СО РАН

С одной стороны, наряду с истощением традиционных источников извлечения золота и полезных ископаемых в целом из недр, технологическими сложностями освоения принципиально новых месторождений, с другой - доступностью, свойствами и потенциалом гуминовых препаратов, а так же тенденцией к интеграции горных наук и дисциплин [1] с другой, важную роль может сыграть геотехнология с использованием гуминовых веществ (ГТВ). Одними их наиболее привлекательных в составе гуминовых веществ (ГВ) для исследований и разработки технологий извлечения полезных ископаемых могут рассматриваться гуминовые кислоты (ГК). Золотосодержащие же гуминовые кислоты (ГКЗ) в перспективе могут рассматриваться как целевые продукты (концентраты) получаемые при комплексной переработке, например, золотосодержащих углей и торфов [2-6], при использовании гидрометаллургических способов извлечения золота щелочными растворами из руд, содержащих в существенном количестве углеродистые вещества, например, карлин-типа [7,8] и с характерной упорностью [9, 10], в том числе при возможном использовании гуминовых веществ в качестве реагентов в технологии обогащения [11, 12]. При этом нельзя не отметить все возрастающий интерес к наукоемким сорбционным и фильтрационным технологиям выделения гуминовых кислот [13,14], а так же биотехнологий для высвобождения золо-

та из тугоплавких углеродистых веществ в водорастворимые гуминовые продукты при обогащении [15]. Все вышеперечисленное определяет интерес к настоящей теме исследований и позволяет судить о перспективности выбранного направления.

В настоящей работе нами рассмотрены результаты экспериментов, позволяющие сделать некоторую оценку подвижности и форм золота при его выщелачивании гуминовыми препаратами, а так же при коагуляции гуминовых кислот в диапазоне от рН 2 до рН 5,6 по продуктам центрифугирования. Приведены результаты аминокислотного анализа ГК до и после взаимодействия с гидроксидом аммония.

В качестве базового способа разделения золотосодержащих продуктов гуминовых препаратов использовали центрифугирование [16] в течение 15 минут при скорости 4000 об/мин. ГКЗ и гуминовые кислоты модифицированные (ГКЗц) получали в щелочной среде в присутствии гидроксида аммония согласно методике описанной в работе [17].

На первом этапе работы нами было оценено влияние переосаждения гуминовых кислот на распределение золота в продукты центрифугирования. Золотосодержащие щелочные растворы ГКЗ и ГКЗц, с содержанием металла, соответственно, 4,78 мг/л и 31,2 мг/л (данные получены методом атомной абсорбции, спектрометр Perkin Elmer A Analyst 400) после снижения до рН 2 соляной кислотой

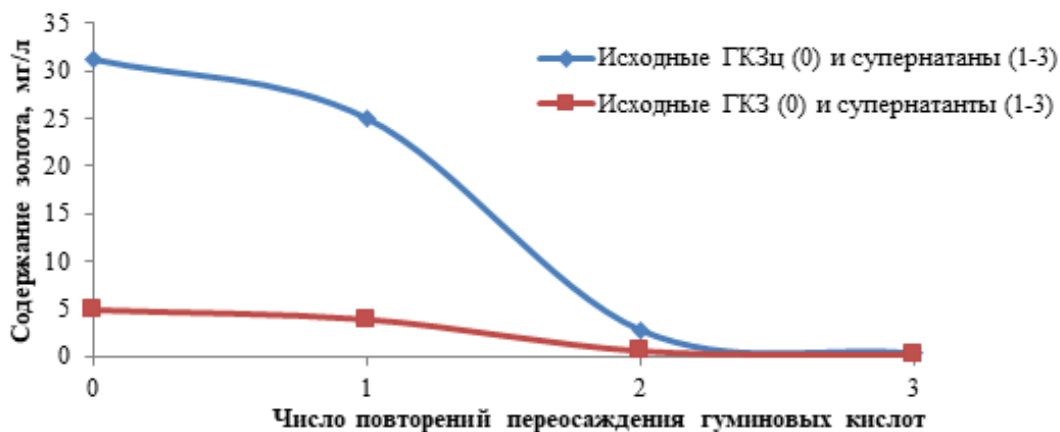


Рисунок 1 – Зависимость содержания золота в надосадочной жидкости от числа стадий переосаждения гуминовых кислот

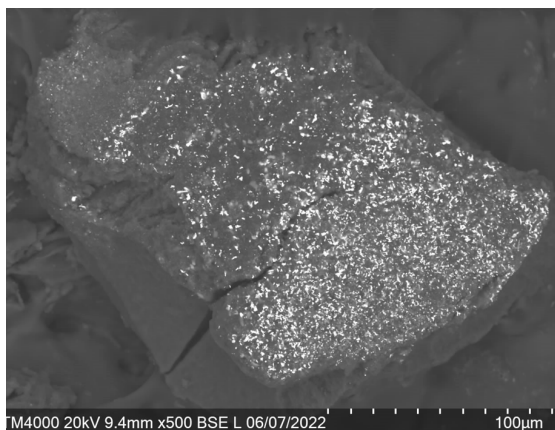


Рисунок 2 – Тонкодисперсное золото (светлые частицы), удаляемое из ГКЗ и ГКЗц с осадком перед проведением исследований.



Рисунок 3 – Частицы субмикронного золота (светлые округлые частицы) в осадке гуминовых кислот.

**Таблица 1 – Распределение металла по продуктам**

Наименование продукта	Количество металла, мг				
	В исходном продукте	В супернатанте			В гуминовых кислотах после трех этапов переосаждения
		После первого переосаждения	После второго переосаждения	После третьего переосаждения	
ГКЗ	0,0478	0,038	0,005	0,001	0,0038
ГКЗц	0,312	0,25	0,028	0,0039	0,0301

подвергались центрифугированию. Затем сливалась надосадочная жидкость и производилась смывка осадка в колбу, доведение его щелочью до pH 12 и объема 10 мл. Таким образом, производили осаждение и диспергирование гуминовых кислот три раза. Надосадочная жидкость анализировалась после каждого повторения на содержание золота. Осадки ГКЗ и ГКЗц после заключительного этапа снова растворяли щелочью и подвергали анализу на золото для получения остаточной концентрации связанного с органикой металла. Результаты испытаний отображены на рис.1. и в табл.1

Из данных графика и таблицы видно, что высвобождение золота в надосадочную жидкость гуминовыми кислотами не происходит в один этап и в полной мере, а характер, приведенный на графике зависимости, демонстрирует схожие черты поведения металла для обоих золотосодержащих продуктов. Стоит отметить, что в ГКЗ золото мобилизовано исключительно смесью щелочного раствора

гумата натрия и водного аммиака при барботировании воздухом, а в ГКЗц в том числе в присутствии селективного растворителя металлического золота.

В результате первого осаждения гуминовых кислот из ГКЗ и ГКЗц высвобождается в раствор (надосадочную жидкость) 0,038 мг и 0,25 мг золота, что составляет от исходного 79,5 % и 80,1 %, повторная операция способствует выходу в раствор - 10,5 % и 9 % золота, после третьего осаждения гуминовых кислот в надосадочную жидкость переходит - 2,1 % и 1,3 % металла, соответственно. Трудно извлекаемое из гуминовых кислот данным способом количество золота (как отношение его количества в гуминовых кислотах после трехкратного переосаждения к количеству в исходном продукте) составляет для ГКЗ 7,9 %, а для ГКЗц 9,6 %. Тут стоит отметить, что показатели в процентном выражении весьма близкие для двух продуктов с мобилизованным золотом. Этот факт может свидетельствовать о схожем характере поведения золота

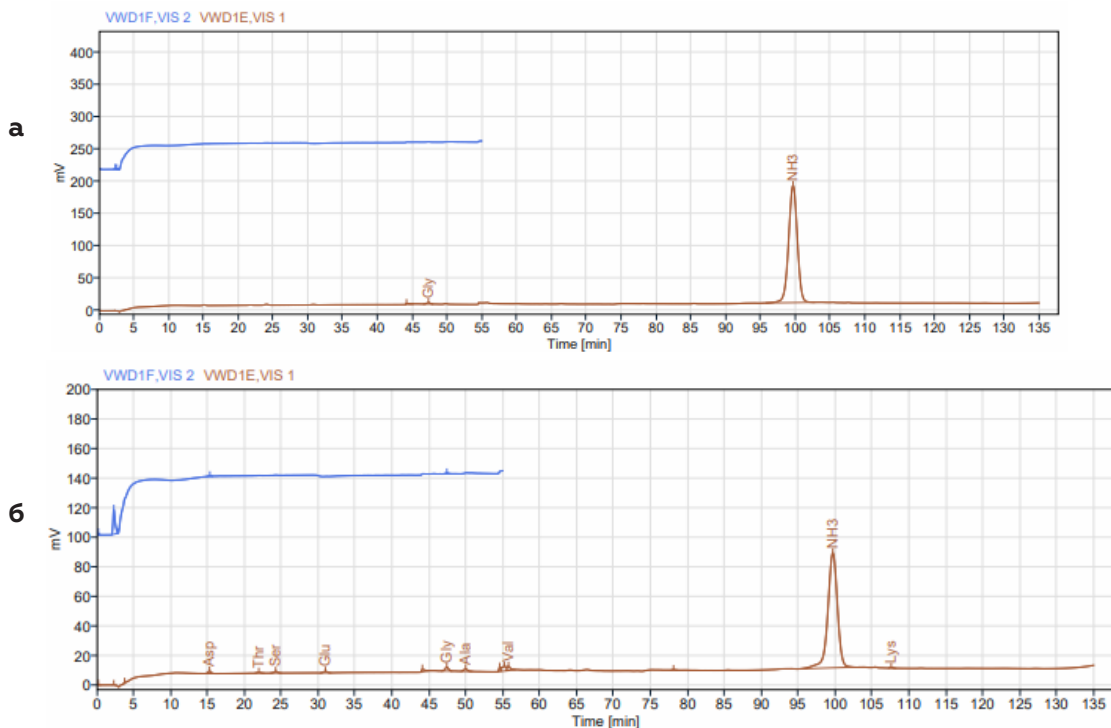


Рисунок 4 – Результаты аминокислотного анализа ГК, где а) хроматограмма исходных ГК, б) хроматограмма ГК после взаимодействия с гидроксидом аммония

в присутствии селективного растворителя и без него.

Для оценки формы золота получаемой при выщелачивании гуминовыми препаратами использовали метод центрифугирования. Процесс осуществляли последовательно на трех аппаратах с различным ускорением. После каждой операции супернатанты анализировали на содержание золота методом атомной абсорбции. Первая стадия центрифугирования осуществлялась на низкоскоростной центрифуге CM 600 C (Stegler, Китай) при 4000g, вторая стадия – на центрифуге Centurion CR4000 (Centurion Scientific, Великобритания) при ускорении 22000g, третья стадия – на центрифуге Optima MAX-XP (Beckman Coulter, Inc., США) при 233000g. Осадок выпадал уже при относительно малых ускорениях на первой стадии центрифугирования и подвергался анализу с помощью микроскопа (Hitachi TM-4000, КРЦКП СО РАН) рисунок 2. Последующие две стадии центрифугирования не способствовали снижению содержания золота в супернатантах, которое соответствовало исходным продуктам КГЗ и ГКЗц после центрифугирования при 4000g.

Таким образом, можно сделать вывод, что при выщелачивании модельных

образцов металлического пористого золота рассматриваемыми в работе гуминовыми препаратами образуются истинные растворы, а свободные металлические частицы относительно легко исключаются из экспериментов с помощью центрифугирования.

Для определения формы трудно извлекаемого из гуминовых кислот золота был проведен анализ высушенных золотосодержащих гуминовых кислот методом просвечивающей микроскопии сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония, 2009 ) рис. 3.

Как можно видеть на рис. 3, на поверхности исследуемых образцов сухих гуминовых кислот имеются сферические частицы, идентифицированные как золото крупностью от 50 до первых нм. При этом не исключено образование этих частиц в процессе сушки образцов.

При рассмотрении возможных механизмов растворения золота гуминовыми препаратами был проведен аминокислотный анализ ГК до и после взаимодействия их с гидроксидом аммония.

Подготовку образцов ГК производили следующим образом. Сухие образцы измельчали в ступке. Высушивание проб проводили в сушильном шкафу при температуре 60–65 °C

до воздушно-сухого состояния. Подготовленные пробы хранили в эксикаторе. Для определения аминокислот в пробе проводили гидролиз в 6N растворе соляной кислоты. Анализ выполняли на автоматическом анализаторе LA8080 (Hitachi, Tokyo, Japan) методом ВЭЖХ с постколоночной модификацией нингидрином. Для количественной оценки непосредственно перед анализом серии проб в тех же условиях проводили анализ стандартной смеси аминокислот, с известной концентрацией (Pickering calibration standart). В результате получали хроматограммы с пиками семнадцати АК: лизин, гистидин, аргинин, треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, фенилаланин, аспарагиновая кислота, пролин, серин, глутаминовая кислота, глицин, аланин, цистин, тирозин. В процессе кислотного гидролиза триптофан практически полностью разрушается, цистеин окисляется в цистин, аспарагин и глутамин превращаются в аспарагиновую и глутаминовую кислоты, соответственно. Содержание каждой АК определялось по калибровочной кривой, построенной с использованием стандартного раствора АК (0,25 µmol/ml Pickering Labo

Из приведенных данных на рис. 4 видно, что после взаимодействия с аммиачной водой ГК характеризуются содержанием следующих аминокислот: аспарагин (0,038 мг/г), серин (0,023 мг/г), глутаминовая кислота (0,037 мг/г), глицин (0,036 мг/г), аланин (0,025 мг/г), валин (0,056 мг/г), и лизин (0,004 мг/г). До обработки, т.е. в исходных ГК был обнаружен только глицин с содержанием 0,051 мг/г. Стоит отметить, что такие аминокислоты как аспарагин, серин и глицин способны к растворению золота [18]. Полученные результаты могут свидетельствовать о роли

аминокислот в механизме растворения золота смесью гуматов и гидроксида аммония.

### **Выводы.**

В результате проведенных исследований показано, что гуминовые вещества в щелочной среде в присутствии как гидроксида аммония, так и селективного на золото растворителя образуют истинные золотосодержащие растворы.

Золото при коагуляции гуминовых кислот в избытке соляной кислоты не высвобождается в полной мере за одну операцию, что очевидно связано с наличием координационных связей этого металла с органическими молекулами. Процесс характеризуется поэтапным высвобождением золота, а трудноизвлекаемый металл обнаружен в наноразмерной форме на высушенных образцах гуминовых кислот.

Приведенные данные аминокислотного анализа ГК показывают влияние их обработки гидроксидом аммония на образование способных к растворению золота органических соединений.

Авторы выражают благодарность за помощь при проведении исследований Колмаковой Анжелике Александровне (ИБФ СО РАН), Воробьеву Сергею Александровичу, Маляру Юрию Николаевичу, Жижяеву Анатолию Михайловичу (ИХХТ СО РАН) и Шабанову Александру Васильевичу (ФИЦ КНЦ СО РАН).

### **Литература.**

- 1 Аренс В.Ж. О термине «Геотехнология»//ГИАБ. 1998. №3. С. 98-101.
- 2 Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. - 2004. - №7, т. 307. - С. 25-30.
- 3 Куимова Н. Г., Павлова Л. М., Сорокин А. П., Носкова Л.П., Сергеева А.Г. Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах // Литосфера. - 2011. - № 4. - С. 131-136.
- 4 Авраменко В.А., Братская С.Ю., Якушевич А.С. и др. Гуминовые кислоты бурых углей юга Дальнего Востока России: общая характеристика и особенности взаимодействия с благородными металлами// Геохимия. 2012. № 5. С. 483-493.
- 5 Bratskaya S.Yu., Volk V.A., Ivanov V.V., Ustinov A.Yu., Barinov N.N., Avramenko V.A. (2009) A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions//Geochim. et Cosmochim.Acta. 73, С.3301-3310.
- 6 Волк А.С., Братская С.Ю., Иванов В.В., Устинов А.Ю., Баринин Н.Н., Авраменко В.А. Новые подходы к извлечению золота из щелочных экстрактов бурых углей юга дальнего востока//ГИАБ. 2009.№4. С.275-284.
- 7 Кизильштейн Л.Я. Роль органического вещества в образовании месторождений золота (на примере черных сланцев) // Природа. 2017. №10 (1226). С. 63-65.

- 8 Мустафин С.К. Потенциал золотого оруденения карлин-типа стран ШОС: состояние изученности, прогноз, оценка и перспективы//Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии. Мат. V Всерос. науч.-практ. конф., посв. 45-летию ГИН СО РАН. Улан-Удэ: БГУ, 2018. С. 271-273.
- 9 Шуилова Л.В. Влияние форм дисперсного золота в минеральном и органическом веществах на технологическую упорность руд // ГИАБ. 2009. № 6. С. 184-193.
- 10 Ненахов В. М., Золотарева А. А., Дубков Г. С. Черные сланцы суходожского типа и их благороднометалльный потенциал: современное состояние изученности, технологические реалии и перспективы//Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2021. № 1. С. 53-64.
- 11 Xu B. Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive / B. Xu, Y. Yang, Q. Li, T. Jiang, X. Zhang, G. Li // Hydrometallurgy. - 2017, 171, -С. 44-52.
- 12 Семенова С.А. Направления использования продуктов озонирования бурых углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 2. С.144-152.
- 13 Jampa S.S., Kumar A.P. Unnarkat R.V., Pandian S., Sinha M.K, Dharaskar S. Adsorption and recyclability aspects of humic acid using nano-ZIF-8 adsorbent. Environ. Technol. Innov. 2020. №19 (100927).
- 14 Vijesh A.M., Arathi Krishnan P.V., Isloor A.M., Shyma P.C. Fabrication of PPSU/PANI hollow fiber membranes for humic acid removal. Materials Today: Proceedings. 2020. С.1-8.
- 15 Konadua K.T., Susan T.L. Harrisonb, Osseo-Asarea K., Sasakia K. Transformation of the carbonaceous matter in double refractory gold ore by crude lignin peroxidase released from the white-rot fungus. International Biodeterioration & Biodegradation. 2019. №143 (104735) С.1-9.
- 16 Пат. 2380434 Российская Федерация, МПК C22B 11/00. Способ извлечения золота из золотосодержащего органического сырья / В.А. Авраменко, С.А. Братская, А.С. Волк, Е.В. Каплун, В.В. Иванов, В.И. Сергиенко; заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН. -№ 2008139445/02; заявл. 03.10.2008; опубл. 27.01.2010 Бюл. № 3.
- 17 Зашихин А. В., Свиридова М. Л. Выщелачивание золота гуминовыми препаратами // ФТПРПИ. - 2019. - № 4. - С. 151 - 156
- 18 Минеев Г.Г., Минеева Т.С. Биометаллургические процессы извлечения золота из нестандартного сырья.//Изв. Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2011, вып.1, с. 96 -102.

# SORPTION TECHNOLOGIES AS A TOOL FOR ENVIRONMENTAL SAFETY OF METALLURGICAL PRODUCTION

*Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Shumilova L.V.*

Transbaikal State University, Chita, Russia

The intensive development of the metallurgical and mining industries is accompanied by the use of technologies that generate a significant amount of man-made waste, which, as a rule, cannot be disposed of and recycled. At the same time, significant volumes of technogenic raw materials are accumulated, which determines the emergence of serious economic and environmental problems in the areas of their location [1–3].

The solution to the problem of the negative impact of waste from the metallurgical and mining industries on the environment lies in the use of effective tools for managing technogenic raw materials, which include the introduction of the best available technologies (BAT) and materials that can reduce the content of toxic and radioactive elements in wastes, prevent or significantly reduce the amount dust and gas emissions from them, as well as to restore the lands disturbed due to anthropogenic impact, while observing the principles of conservation of mineral resources, rationality and complexity of their use.

One of the most effective multi-purpose tools in the implementation of environmental protection measures are sorbents, which have a set of necessary properties, primarily adsorption properties. Among the sorbents of natural origin, zeolite-containing rocks are the most efficient, available both in terms of resources and cost. The unique sorption and ion-exchange properties of natural zeolites can be effectively used in the waste management systems of the metallurgical industry and mining.

A set of studies was carried out, which made it possible to develop technologies for processing zeolite-containing rocks to obtain high-quality zeolite products, the effective use of which is possible in the treatment and disposal of wastewater, reclamation and waste disposal.

The problem of elimination of man-caused waste is one of the key ones on the way of sustainable development of Russia. In this regard, one of the directions for creating environmentally safe conditions for the population of the Russian Federation is the development and subsequent implementation of the Mining Waste Management Concept based on the rational and integrated use of mineral raw materials (the Concept), which will

significantly reduce the volume of technogenic raw materials, including those accumulated as a result of the previous economic activities.

The concept of waste management, which has a different composition and qualitative and quantitative characteristics, developed by the authors, is based on the principles of rational and integrated use of mineral raw materials based on the best available technologies. The concept, along with the developed alternative technologies for improving the quality of zeolite-containing rocks, includes an analytical BAT research block, which provides for the study of a database of vertical and horizontal information and technical reference books, formed on the basis of the best practices of industrial enterprises and innovative developments of Russian research institutes for non-metallic mineral raw materials; economic and analytical block; a block for the development of a project for the implementation of BAT at a metallurgical enterprise, containing: a feasibility study; development of a technical project; drawing up a schedule for the implementation of BAT and project estimates; calculation of standards for the permissible complex impact of technology on the environment according to methodological recommendations; verification of compliance with the standards of permissible complex environmental impact, affecting the issuance of an integrated environmental permit.

A strategy for improving the efficiency and competitiveness of metallurgical enterprises based on BAT has been developed, including BAT selection criteria and energy efficiency reserves based on the principles of a comprehensive environmental impact assessment, taking into account the methodology for assessing economic feasibility.

The main criteria for selecting BAT are: rational consumption of resources; high energy efficiency, low-waste processes; integration with mining cluster companies; the nature and scale of the impact on the environment and the possibility of reducing emissions; the use of substances that are the least dangerous for humans and the environment; possibility of regeneration and reuse of obtained mineral products; reducing the risk of accidents.

The following are proposed as energy efficiency reserves: optimal modes of operation; energy-technological combination; the use



of hidden energy flows and the integration of mining cluster companies on a territorial basis for the implementation of technical integration systems based on BAT; synergistic effects of integration; scale and topology effects.

The main principles of a comprehensive environmental impact assessment include: determining the scope and identification of alternative technologies; inventory of emissions/ discharges, waste, consumption of raw materials, materials and energy; impact assessment on environmental components; interpretation of mutual influence and contradictions in environmental impact assessment; defining the scope and identification of alternative technologies; collection and verification of the correctness (validation) of the justification of data on the costs of introducing the best available technologies; determination of the cost structure; processing and providing information on costs; determination of costs related to environmental protection. These principles guide the subsequent cost-benefit analysis and cost-benefit sharing between pollutants.

The strategy for the rational and integrated use of mineral raw materials based on BAT on the example of the CSP of Eastern Transbaikalia, developed by the author, is focused on improving the efficiency and competitiveness of mining enterprises; mining waste management based on the rational and integrated use of the DSP with the use of appropriate management tools.

## Conclusions

Thus, the developed Mining Waste Management Concept based on the rational and integrated use of CSP is based on the use of the best available technologies for ore preparation, enrichment and chemical modification in order to obtain high-quality zeolite products for use in the processes of waste and recycled water neutralization, waste gas purification, reclamation and disposal technogenic raw materials, as well as reducing the negative impact on the environment.

The work was supported by the Russian Science Foundation project 22-17-00040 "Scientific substantiation and development of environmentally friendly waste-free technologies for processing natural and technogenic mineral raw materials" (2022–2023).

## References

- 1 Milyutin V.V., Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Nekrasova N.A. Natural Zeolites of Eastern Transbaikalia in Technologies for Mining Enterprises Wastewater Treatment // *Journal of Environmental Research, Engineering and Management*. 2020. – Vol. 76, No. 3. – P. 62–70.
- 2 Shumilova L.V., Khatkova A.N., Razmakhnin K.K., Cherkasov V.G. Strategies for the rational and integrated use of mineral raw materials based on the best available technologies and assessment of the life cycle of mining waste. *Vestnik of Transbaikal state university*. – 2021. – V. 27, No. 4. – P. 32–44.
- 3 Shadrunkova I.V., Gorlova O.E., Orekhova N.N., Kolodezhnaya E.V. Resource saving and elimination of accumulated environmental damage in old industrial regions during the processing of slags of metallurgical production // *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*. 2018. №S1. pp. 300–320.

# СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ИНСТРУМЕНТ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Размахнин К.К., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В.*

Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

Интенсивное развитие металлургической и горной промышленности сопровождается применением технологий, при которых образуется значительное количество техногенных отходов, как правило, не подлежащих утилизации и переработке. При этом происходит накопление значительных объемов техногенного сырья, что определяет возникновение серьезных экономических и экологических проблем в районах их размещения [1-3].

Решение проблемы негативного влияния отходов металлургической и горной промышленности на окружающую среду лежит в плоскости использования эффективных инструментов управления техногенным сырьем, к которым относится внедрение наилучших доступных технологий (НДТ) и материалов, способных снизить содержание токсичных и радиоактивных элементов в отходах, предотвратить или существенно сократить количество выбросов пыли и газа от них, а также восстановить нарушенные за счет антропогенного воздействия земли, соблюдая при этом принципы сохранения минерально-сырьевых ресурсов, рациональности и комплексности их использования.

Одним из наиболее эффективных инструментов многоцелевого назначения при реализации мероприятий природоохранного характера являются сорбенты, обладающие набором необходимых свойств, в первую очередь адсорбционных. Существенной эффективностью среди сорбентов природного происхождения являются цеолитсодержащие породы (ЦСП), доступные как по ресурсам, так и по стоимости. Уникальные сорбционные и ионообменные свойства природных цеолитов в полной мере могут эффективно использоваться в системах управления отходами металлургической отрасли и горного производства.

Проведен комплекс исследований, позволивший разработать технологии переработки цеолитсодержащих пород для получения высококачественной цеолитовой продукции, эффективное применение которой возможно при очистке и обезвреживании сточных вод, рекультивации и захоронении отходов.

Проблема ликвидации отходов техногенного происхождения является одной из ключевых на пути устойчивого развития России. В этой связи одним из направлений создания экологически безопасных условий для населения РФ является разработка и последующая реализация Концепции управления горнопромышленными отходами на основе рационального и комплексного использования минерального сырья (Концепция), которая позволит существенно сократить объемы техногенного сырья, в том числе накопленного в результате предыдущей хозяйственной деятельности.

В основу разработанной авторами Концепции управления отходами, имеющими различный состав и качественно-количественные характеристики, заложены принципы рационального и комплексного использования минерального сырья на основе наилучших доступных технологий. Концепция наряду с разработанными альтернативными технологиями повышения качества цеолитсодержащих пород включает аналитический научно-исследовательский блок НДТ, который предусматривает изучение базы данных вертикальных и горизонтальных информационно-технических справочников (ИТС НДТ), сформированных на основе передового опыта промышленных предприятий и инновационных разработок научно-исследовательских институтов России по неметаллическому минеральному сырью; экономико-аналитический блок; блок разработки проекта внедрения НДТ на металлургическом предприятии, содержащий: технико-эколого-экономическое обоснование; разработку технического проекта; составление плана-графика внедрения НДТ и сметы проекта; расчет нормативов допустимого комплексного воздействия технологии на окружающую среду по методическим рекомендациям; проверку соответствия нормативам допустимого комплексного воздействия на окружающую среду, влияющих на выдачу комплексного экологического разрешения.

Разработана Стратегия повышения эффективности и конкурентоспособности металлургических предприятий на основе НДТ, включающая критерии выбора НДТ и резер-

вы энергоэффективности, базирующиеся на принципах комплексной оценки воздействия на окружающую среду с учетом методологии оценки экономической целесообразности.

Основными критериями выбора НДТ являются: рациональное потребление ресурсов; высокая энергоэффективность, применение малоотходных процессов; интеграция с компаниями горного кластера; характер и масштаб воздействия на окружающую среду и возможность снижения эмиссий; использование веществ, в наименьшей степени опасных для человека и окружающей среды; возможность регенерации и повторного использования полученных минеральных продуктов; снижение риска аварий.

В качестве резервов энергоэффективности предложены: оптимальные режимы работы; энерготехнологичное комбинирование; использование скрытых потоков энергии и интеграция компаний горного кластера по территориальному принципу для внедрения систем технического интегрирования на основе НДТ; синергетические эффекты интеграции; эффекты масштабов и топологии.

К основным принципам комплексной оценки воздействия на окружающую среду относятся: определение области применения и идентификации альтернативных технологий; инвентаризация выбросов/сбросов, отходов, потребления сырья, материалов и энергии; оценка воздействия на компоненты окружающей среды; интерпретация взаимовлияния и противоречий при оценке воздействия на окружающую среду; определение области применения и идентификации альтернативных технологий; сбор и проверка правильности (валидации) обоснования данных о затратах на внедрение наилучших доступных технологий; определение структуры затрат; обработка и предоставление информации о затратах; определение затрат, относящихся к охране окружающей среды. Данные принципы определяют последующий

анализ экономической эффективности затрат и их разделение между загрязняющими веществами.

На основе выполненных авторами теоретических и экспериментальных исследований выработаны научно обоснованные технические и технологические решения по рациональному и комплексному использованию цеолитсодержащих пород, базирующиеся на наилучших доступных технологиях их обогащения, переработки и модификации, для управления отходами металлургической и горной промышленности.

Стратегия рационального и комплексного использования минерального сырья на основе НДТ на примере ЦСП Восточного Забайкалья, разработанная авторами, ориентирована на повышение эффективности и конкурентоспособности горных предприятий; управление горнопромышленными отходами на основе рационального и комплексного использования ЦСП с применением соответствующих инструментов управления.

### **Выводы**

Таким образом, разработанная Концепция управления горнопромышленными отходами на основе рационального и комплексного использования ЦСП базируется на применении наилучших доступных технологий рудоподготовки, обогащения и химической модификации с целью получения высококачественной цеолитовой продукции для использования в процессах обезвреживания сточных и оборотных вод, очистки отходящих газов, рекультивации и захоронения техногенного сырья, а также снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-17-00040 «Научное обоснование и разработка экологически чистых безотходных технологий переработки природного и техногенного минерального сырья» (2022-2023 гг.)

### **Список литературы**

- 1 Milyutin V.V., Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Nekrasova N.A. Natural Zeolites of Eastern Transbaikalia in Technologies for Mining Enterprises Wastewater Treatment // Journal of Environmental Research, Engineering and Management. 2020. – Vol. 76, No. 3. – P. 62–70.
- 2 Шумилова Л.В., Хатькова А.Н., Размахнин К.К., Черкасов В.Г. Стратегии рационального и комплексного использования минерального сырья на основе наилучших доступных технологий и оценки жизненного цикла отходов горного производства // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2021. – Т. 27, № 4. – С. 32–44.
- 3 Шадрунова И.В., Горлова О.Е., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В. Ресурсосбережение и ликвидация накопленного экологического ущерба в старопромышленных регионах при переработке шлаков металлургического производства // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. №51. С. 300-320.

# RESEARCH OF THE PROCESS OF THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF MOLYBDENITE BY BRUCITE

*Khomoksonova D.P., Antropova I.G.*

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia  
darkhom@mail.ru

Molybdenum ore concentrates are processed into ferromolybdenum, molybdenum trioxide, ammonium paramolybdate, sodium and calcium molybdates and molybdic acid. In industrial practice, the opening of molybdenite concentrates is mainly carried out by oxidative roasting, as a result of which a calcine is obtained, consisting of molybdenum (VI) oxide, contaminated with impurities. The resulting calcine is purified by the sublimation of  $\text{MoO}_3$  or by the hydrometallurgical method [1]. The disadvantages of the oxidative roasting process are the release of sulfur dioxide into the gas phase (maximum concentration limit  $0.5 \text{ mg/m}^3$ ) and partial volatilization of molybdenum in the form of  $\text{MoO}_3$ .

Based on this, one of the alternative methods for increasing the efficiency of molybdenite decomposition and solving the problem of  $\text{SO}_2$  pollution is the process of thermochemical decomposition of molybdenite mixed with brucite. This process will open and convert valuable components into water- and soda-soluble compounds. Brucite as an additive, instead of currently used artificial sodium salts (carbonates, sulfates and chlorides), will reduce the loss of molybdenum oxide due to its conversion to non-volatile magnesium molybdate and bind sulfur into a calcine.

During the firing process, molybdenite is oxidized and brucite decomposes to form oxides of molybdenum, magnesium, and sulfur dioxide. In addition, as a result of the interaction of the roasting products, secondary processes of the formation of molybdate and magnesium sulfate occur [2].

The firing process of a mixture of molybdenite concentrate (wt. %: 47.2 Mo; 35.18 S) with brucite (wt. %: MgO 61.4%) was carried out under the following conditions, temperature -  $550\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , duration - 60-90 min, the consumption of brucite is 100-110% of the stoichiometrically required. The phase compositions of the resulting solid reaction products were determined on a Bruker AXS D8 ADVANCE X-ray diffractometer. It has been established that the formation of molybdate and magnesium sulfate occurs during the firing of a mixture of concentrate with brucite.

According to the results of X-ray phase analysis of the calcine, the main products of roasting are  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , which indicates that the addition of brucite performs its function of fixing sulfur in the cinder.

Thus, the principal possibility of using brucite as an additive in the thermochemical activation of molybdenite concentrate has been shown.

## REFERENCES

- 1 Zelikman A.N., Meyerson G.A. Metallurgy of rare metals. M.: Metallurgiya, 1973. 608 p.
- 2 Homoksonova D.P., Antropova I.G. // Proceedings of ISTU. 2019. No. 6. P. 1237. DOI: 10.21285/1814-3520-2019-6-1237-1246.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНИТА БРУСИТОМ

*Хомоксонова Д.П., Антропова И.Г.*

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

darkhom@mail.ru

Молибденовые рудные концентраты перерабатываются на ферромolibден, триоксид молибдена, парамolibдате аммония, молибдаты натрия, кальция и молибденовую кислоту. В промышленной практике вскрытие молибденитовых концентратов в основном проводят окислительным обжигом, в результате которого получают огарок, состоящий из оксида молибдена (VI), загрязненного примесями. Полученный огарок очищают методом возгонки  $\text{MoO}_3$  или гидрометаллургическим способом [1]. Недостатками процесса окислительного обжига являются выделение в газовую фазу диоксида серы (ПДК м.р.  $0,5 \text{ мг/м}^3$ ) и частичное улетучивание молибдена в виде  $\text{MoO}_3$ .

Исходя из этого одним из альтернативных методов повышения эффективности разложения молибденита и решении проблемы загрязнения  $\text{SO}_2$  является процесс термохимического разложения молибденита в смеси с бруситом, позволяющий в одном процессе вскрыть и перевести ценные компоненты в водо- и содорастворимые соединения. Брусит в качестве добавки, взамен используемых в настоящее время искусственных солей натрия (карбонаты, сульфаты и хлориды), позволит уменьшить потери оксида молибдена за счет его преобразования в нелетучий молибдате магния и связать серу в огарок.

В процессе обжига происходит окисление молибденита и разложение брусита с

образованием оксидов молибдена, магния и диоксида серы. Кроме того, в результате взаимодействия продуктов обжига протекают вторичные процессы образования молибдате и сульфата магния[2].

Процесс обжига смеси молибденитового концентрата (масс. %: 47,2 Мо; 35,18 S) с бруситом (масс. %:  $\text{MgO}$  61,4%) проводили при следующих режимах, температура – 550-600 °С, продолжительность – 60-90 мин, расход брусита 100-110% от стехиометрически необходимого. Фазовые составы образующихся твердых продуктов реакций определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS. Установлено, что при обжиге смеси концентрата с бруситом происходит образование молибдате и сульфата магния.

По результатам рентгенофазового анализа огарка основными продуктами обжига являются  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , что указывает на то, что добавка брусита выполняет свою функцию фиксации серы в огарке.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования брусита в качестве добавки при термохимическом активировании молибденитового концентрата.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1973. 608 с.
- 2 Хомоксонова Д.П., Антропова И.Г. // *Вестник ИрГТУ*. 2019. № 6. С. 1237. DOI: 10.21285/1814-3520-2019-6-1237-1246.

# LITHIUM HYDROXIDE PRODUCTION BY MEMBRANE ELECTROLYSIS METHOD

*Zhilin K.P., Korolkova I.V.*

JSC "Chemical Metallurgical Plant", Krasnoyarsk, Russia

Lithium hydroxide monohydrate plays main role among products of the joint stock company "Chemical Metallurgical Plant" (AO "CMP"). This product is used in production of batteries, highly hydrophobic lubricants, projectile fuels, polymerization catalysts etc [1-4].

The main current method of lithium hydroxide production is based on caustification of lithium carbonate with lime slurry [5-6]. This method benefits from the use of cheap and available materials but suffers from low concentrations of produced lithium hydroxide (up to 36 g/L LiOH) contaminated by sodium, potassium, calcium and other ions in high amounts [5].

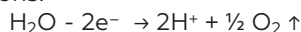
Concerned with customers quality demands to lithium hydroxide and unstable raw materials supply AO "CMP" specialists research electrochemical alternatives to the method of lithium hydroxide production. These electrochemical methods yield high purity lithium hydroxide produced by simple implementation and low lithium loss [6-8].

This work aimed to define scope of membrane electrolysis conducted on the intermediate scale equipment for lithium hydroxide production from sulfate solutions.

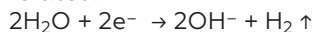
Research was conducted on the semi-industrial membrane electrolysis apparatus MB-5/L-RE built by ASET company (Russia) with 18 liters bath volume separated by YuanBo (China) membrane. AISI 304 stainless steel

cathode and lead C1 grade anode were used. Anolyte was prepared from Lithium sulfate solution with 200 g/L concentration. Technical grade water served as the catholyte (Table 1). Solutions flow rates (catholyte – 2 L/hr, anolyte – 2.5 L/hr) were set up by pump regulators.

In the anode containment water is electrochemically oxidized during the electrolysis process producing oxygen gas and protons:



High concentrations of hydroxide ions is achieved by the water decomposition on the cathode. Lithium cations flow from the anolyte through the cation exchange membrane into the cathode containment where lithium hydroxide is generated:



Measured lithium hydroxide concentration (expressed as Li<sub>2</sub>O) in the cathode containment was 33-36 g/L after the electrolysis. Electrolysis effectiveness was deduced as the rate of lithium transfer from anolyte into catholyte calculated by the formula:

$$R = \frac{V_K \cdot C_K}{V_A \cdot C_A} \cdot 100\%$$

where R – rate of the lithium transfer from the anode containment to the cathode [%];

V<sub>K</sub> – final catholyte volume [L];

C<sub>K</sub> – catholyte concentrations expressed as Li<sub>2</sub>O [g/L];

V<sub>A</sub> – anolyte volume after reaction [L];

C<sub>A</sub> – anolyte concentration expressed as Li<sub>2</sub>O [g/L].

**Table 1 – Impurities content in starting anolyte and catholyte solutions.**

Analysed component	Anolyte content, mg/L	Catholyte content, mg/L
Lithium oxide	58.76	0
Calcium	7.54	2.83
Sodium	26.63	1.26
Potassium	2.36	0.16
Aluminium	0.13	0.25
Iron	0.74	0.90
Silicon	77.58	1.51
Magnesium	0.69	1.12

**Table 2 – Impurities concentrations in the catholyte and anolyte after electrolysis.**

Analysed component	Anolyte content, mg/L	Catholyte content, mg/L
Aluminium	0.09	0.11
Calcium	5.93	2.51
Potassium	2.25	0.06
Magnesium	1.95	1.61
Sodium	29.29	13.35
Lead	0.23	2.19
Sulfate ions	197.10	3.06

**Table 3 – Lithium hydroxide monohydrate composition and purity in the membrane electrolysis process and in the caustification method.**

Analysed component, %	Content in the lithium hydroxide monohydrate		
	Produced by membrane electrolysis		Produced by caustification method
	Before washing	After washing	
Lithium hydroxide	49.90	51.90	42.71
Carbon dioxide	0.600	0.100	0.300
Sulfate ions	0.004	0.002	0.030
Chloride ions	< 0.002	< 0.002	0.002
Aluminium	0.003	0.002	0.002
Calcium	0.002	0.002	0.007
Potassium	< 0.001	< 0.001	0.005
Sodium	0.002	0.001	0.005

For the one cycle this rate was found to be 50 – 55 %. Nevertheless, generated sulfuric acid in the anolyte can be used to produce new portion of lithium sulfate after lithium carbonate addition. This renewed anolyte solution is then recycled into the membrane electrolysis. After five consequent cycles apparent lithium transfer rate grows up to 95-98%.

It worth mentioning that sulfate ions and cations of sodium, potassium and others are transferred through the membrane into cathode containment too. Ions concentrations was determined by atomic absorption (ICE 3300, USA) and atomic emission with inductively coupled plasma (ICAP 7400 Duo, USA) spectrometers (Table 2).

Maintaining high quality of the production is the major aim of AO "CMP". We determined composition and purity of the lithium hydroxide monohydrate yield after evaporation of the produced catholyte in comparison with the product

acquired in the laboratory by the caustification process (Table 3).

Determined purities clearly show that  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  produced by the membrane electrolysis have lower calcium, potassium and sodium content.

After the research experiments for lithium sulfate electrochemical conversion we have developed economic process with low stage number and low demand for additional reagents. This process does not involve additional equipment units for the washing and carbonate slurry settling used in the caustification process which lead to lower operating and production costs. In summary, lithium hydroxide monohydrate production method based on the membrane electrolysis found promising for the further realization in pilot and industry scales.

### Список литературы

- 1 Pat. RU 2741723C2, 2020.
- 2 Pat. RU 2114058C1, 1996.
- 3 Ostroushko Yu. I., Buchihin P.I., Alekseeva V.V., Lithium Chemistry and Technologies, Atomizdat, Moscow, 1960. (In Russ.).
- 4 Plushev V.E., Stepin B.A., Chemistry and Technology of Lithium, Rubidium and Caesium Compounds, Khimiya, Moscow, 1970. (In Russ.).
- 5 Bolshakov K.A., Chemistry and Technology of Rare and Disperse Elements. Part 1, Vysshaya Shkola, Moscow, 1976. (In Russ.).
- 6 Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Kotsupalo N.P., Serikova L.A. Preparation of high-purity lithium hydroxide monohydrate from technical-grade lithium carbonate by membrane electrolysis, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, Vol. 77. No 7, P. 1108-1116.
- 7 Pat. RU 2090503C1, 1994
- 8 Pat. RU 2071819C1, 1993.

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

*Жилин К.П., Королькова И.В.*

Акционерное общество «Химико-металлургический завод», г. Красноярск, Россия

Одним из основных продуктов производства акционерное общество «Химико-металлургический завод» (АО «ХМЗ») является моногидрат гидроксида лития, сферами применения которого являются изготовление аккумуляторных батарей, ракетного топлива, смазок с высокими водоотталкивающими свойствами, также катализаторов полимеризации и др. [1-4].

В настоящее время основной промышленный способ получения гидроксида лития основан на реакции каустификации - взаимодействии карбоната лития с известковым молоком [5,6]. Достоинством этого метода является использование доступных и дешевых исходных веществ [5,6], а недостатком - получение разбавленных растворов гидроксида лития (до 36 г/дм<sup>3</sup> по LiOH), содержащих большое количество примесных ионов: натрия, калия, кальция и др., поступающих в раствор из карбоната лития и известки [5].

Ввиду ужесточения требований к качеству гидроксида лития со стороны заказчиков, а также в связи с нестабильной ситуацией на сырьевом рынке, специалисты АО «ХМЗ» рассматривают возможности применения альтернативных методов получения

гидроксида лития, например, электрохимических, которые по сравнению с химическими способами производства позволяют получать гидроксид лития высокой чистоты по упрощенной схеме и при меньших потерях лития [6-8].

Целью настоящей работы являлось определение возможности получения моногидрата гидроксида лития методом мембранного электролиза из раствора сульфата лития в полупромышленных условиях.

Исследовательские работы по получению раствора гидроксида лития проводились на полупромышленном мембранном электролизере МБ-5/Л-РЭ, компании АСЭТ (Россия) объемом 18 дм<sup>3</sup> с мембраной YuanBo (Китай). В качестве катода применялся электрод из нержавеющей стали марки AISI 304, а анода - электрод из свинца марки С1. Анолитом являлся раствор сульфата лития с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>, содержащий около 99 % основного вещества, католитом - техническая вода (Таблица 1). Скорость подачи исходных компонентов регулировалось насосами, для католита она составляла 2 дм<sup>3</sup>/ч, анолита - 2,5 дм<sup>3</sup>/ч.

При осуществлении процесса мембранного электролиза в анодной камере проте-

**Таблица 1 – Содержание примесей в исходных растворах католита и анолита**

Определяемый компонент	Анолит	Католит
Оксид лития, г/дм <sup>3</sup>	58.76	0
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	7.54	2.83
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	26.63	1.26
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	2.36	0.16
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	0.13	0.25
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	0.74	0.90
Кремний, мг/дм <sup>3</sup>	77.58	1.51
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	0.69	1.12

**Таблица 2 – Содержание примесей в растворах католита и анолита после электролиза**

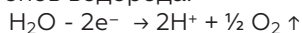
Analysed component	Анолит после электролиза	Католит после электролиза
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	0.09	0.11
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	5.93	2.51
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	2.25	0.06
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	1.95	1.61
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	29.29	13.35
Свинец, мг/дм <sup>3</sup>	0.23	2.19
Сульфат-ионы, мг/дм <sup>3</sup>	197.10	3.06



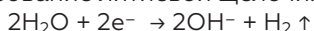
**Таблица 3 – Результаты анализа моногидрата гидроксида лития, полученного в результате мембранного электролиза и реакции каустификации**

Определяемый компонент, %	Содержание примесей в моногидрате гидроксида лития		
	полученном в результате мембранного электролиза		полученном по реакции каустификации
	до промывки	после промывки	
Гидроксид лития	49,90	51,90	42,71
Диоксид углерода	0,600	0,100	0,300
Сульфат-ионы	0,004	0,002	0,030
Хлорид-ионы	< 0,002	< 0,002	0,002
Алюминий	0,003	0,002	0,002
Кальций	0,002	0,002	0,007
Калий	< 0,001	< 0,001	0,005
Натрий	0,002	0,001	0,005

кает электрохимическое окисление воды с образованием газообразного кислорода и протонов водорода:



Ионы лития при этом беспрепятственно проходят через катионообменную мембрану в катодную камеру, где за счет разложения воды на катоде образуется водород и гидроксид-ионы и происходит концентрирование литиевой щелочи:



В результате поведения мембранного электролиза в катодной камере происходит рост концентрации раствора гидроксида лития до концентрации 33-36 г/дм<sup>3</sup> по оксиду лития.

Эффективность протекания процесса электролиза определяли по степени перехода ионов лития из анолита в католит, которую рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{V_K \cdot C_K}{V_A \cdot C_A} \cdot 100\%$$

где R – степень переноса ионов лития из анодной камеры в катодную [%];

V<sub>K</sub> – полученный объем католита [л];

C<sub>K</sub> – концентрация католита в пересчете на Li<sub>2</sub>O [г/дм<sup>3</sup>];

V<sub>A</sub> – прореагировавший объем анолита [л];

C<sub>A</sub> – концентрация анолита в пересчете на Li<sub>2</sub>O [г/дм<sup>3</sup>].

Для одного цикла процесса она составила 50 – 55 %. Однако, образующаяся в анодной камере серная кислота в дальнейшем может быть нейтрализована добавленным карбонатом лития, а образовавшийся сульфат лития – вновь использован в процессе мембранного электролиза, т.е. будет протекать рециркуляция анолита. Проведение пяти циклов работы на рециклированном анолите позволяет повысить степень перехода ионов лития из анодной камеры в катодную до 95-98%.

Следует отметить следующий факт, в процессе электролиза через катионообменную мембрану в катодную камеру из раствора анолита помимо ионов лития мигрируют и другие катионы (калия, натрия, кальция и др.), а также сульфат-ионы, определение содержания которых выполняли на спектрометрах атомно-абсорбционном ICE 3300 (США) и эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой ICAP 7400 Duo (США) (Таблица 2).

Одной из основных задач АО «ХМЗ» является обеспечение высокого качества поставляемой продукции, поэтому в лабораторных условиях было проведено упаривание раствора католита и раствора, полученного по реакции каустификации, до моногидрата гидроксида лития с целью определения химического состава и количественного содержания примесей (Таблица 3).

Сравнение содержаний примесных ионов в  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученных разными методами показало, что из раствора сульфата лития методом мембранного электролиза можно получить более чистый готовый продукт.

В результате проведенных экспериментальных работ по электрохимической конверсии сульфата лития обнаружено, что процесс малостадийный и требует минимального количества реагентов, а, следовательно, в отличие от технологии,

основанной на реакции каустификации, исключает использование дополнительных единиц оборудования, необходимых для промывки и отстаивания осадков карбоната кальция, что приведет к снижению финансовых и производственных затрат. На основании выше сказанного установлено, что получение моногидрата гидроксида лития методом мембранного электролиза может быть успешно реализовано в промышленных масштабах.

## Список литературы

- 1 Пат. 2741723 РФ, МКИ C01D 15/00, C22B 26/12, C25C 3/02. Способ получения металлического лития и установка для его осуществления.
- 2 Пат. 2034909 РФ, МПК C10M 169/04, C10M 105/34, C10M 117/02, C10M 117/04, C10M 137/10, C10M 159/18, C10N 30/06. Пластичная смазка.
- 3 Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технологии. М.: Атомиздат, 1960. 199 с.
- 4 Плющев В.Е., Степин Б.А. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 174 с.
- 5 Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1. М.: «Высшая школа», 1976. 368 с.
- 6 Рябцев А.Д., Немков Н.М., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1123-1131.
- 7 Пат. 2090503 РФ, МКИ C01D 15/02, B01D 61/44. Способ получения гидроксида лития и его солей с высокой степенью чистоты из природных рассолов.
- 8 Пат. 2071819 РФ, МКИ B01D 61/44, C25B 1/16. Способ получения гидроксида лития.

# RECOVERY OF THE BIOOXIDATION PROCESS FOR GOLD SULFIDE CONCENTRATES IN PRODUCTION BIOREACTORS

*Belyi A.V.<sup>1</sup>, Solopova N.V.<sup>1</sup>, Krasilnikov G.S.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Polyus Krasnoyarsk Research Center (*Polyus Krasnoyarsk JSC*),  
Krasnoyarsk, Russian Federation

Biohydrometallurgy currently forms an integral part of the global gold mining industry to ensure the processing of refractory gold sulfide ore, in particular double refractory. The technology entails an economical and environmentally friendly process progressing at atmospheric pressure. Chemolithotrophic bacteria contribute to the generation of ferric ions dissolved in sulfuric acid, which act as a main oxidant in the process. Chemolithotrophs exhibit an extraordinary natural ability to use sulfide minerals, sulfur and ferrous iron as a source of energy for cell biosynthesis, while carbon nutrition is sourced from atmospheric carbon-dioxide gas. Thus, bacteria act as a live renewable catalyst for oxidation processes. The process is responsive to automated control.

Processing stability and high efficiency are subject to the control of biological, physical and chemical, technical, process, and emergency factors.

These mainly relate to temperature, slurry pH, aeration, the balanced composition of key feed elements, including N, P, K and Mg, as well as the stable ratio of sulfide minerals contained in flotation concentrate, effective mass exchange and hydrodynamic performance of the bioreactor, even solid distribution in slurry throughout the whole volume of a reactor. The feed rate shall not exceed the reproduction rate of bacteria, whereas the slurry feed density shall

be no more than the value that aggravates the mass exchange performance of the bioreactor.

Any non-compliance with the biooxidation (BIO) parameters leads to process failure and requires immediate measures for its recovery. The sooner the measures are taken, the faster the process is stabilized. Oxidation-reduction potential (ORP) is the quickest parameter for monitoring the condition of bacteria association in the biooxidation process of sulfide minerals. Based on the process parameters and ORP value, stability and high efficiency can be maintained. Should a failure occur, the process can be quickly recovered to its initial condition. The timely feed of fresh slurry with an ORP reaching 780–800 mV proves to be an efficient measure to recover the process in a failed bioreactor. If ORP drops below the level of 770 mV, this triggers the feed of fresh slurry with an ORP of at least 780 mV. Such an operative feed within several hours after the problem is detected makes it possible to restore the ORP in the bioreactor to normal values. Other measures, including reduced slurry density or flow rate, have shown less efficiency and may lead to lower throughput at BIO circuits. The described method for BIO control was patented (Russian Federation Patent #2637204 dated 30 November 2016, A method for biooxidation of refractory gold sulfide concentrates).

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА БИООКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ БИОРЕАКТОРАХ

*Белый А.В.<sup>1</sup>, Солопова Н.В.<sup>1</sup>, Красильников Г.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск» (АО «Полюс Красноярск»),  
г. Красноярск, РФ

В настоящий момент биогидро-металлургия является неотъемлемой частью мировой технологии добычи золота, при переработке упорных золотосодержащих сульфидных руд, особенно с двойной упорностью. Это экономичный и экологически безопасный способ, который идет при атмосферном давлении, а основными окислителями сульфидов являются ионы трехвалентного железа в растворе серной кислоты, образующиеся при участии хемолитотрофных микроорганизмов. Они обладают уникальной природной способностью использовать для синтеза биомассы сульфидные минералы, серу и закисное железо как энергетический субстрат, а в качестве источника углерода - углекислый газ атмосферы, являясь живыми, возобновляемыми катализаторами процессов окисления. Процесс легко поддается автоматизированному управлению.

Для того чтобы процесс проходил в стабильном, высокопроизводительном режиме необходимо учитывать факторы, которые можно подразделить на следующие: биологические, физико-химические, технические, технологические, аварийные.

В первую очередь это касается: температуры, pH пульпы, аэрации, сбалансированного состава основных элементов питания – N, P, K, Mg, стабильного соотношения сульфидных минералов во флотоконцентрате, хороших массообменных и гидродинамических характеристик биореактора, равномерного распределения твердой фазы в пульпе по всему объему реактора. Скорость подачи питания не должна превышать скорости размножения микроорганизмов, плотность питания пульпы

не должна превышать той, при которой ухудшаются массообменные характеристики биореакторов.

Несоблюдение параметров процесса биоокисления (БИО) приводит к его срыву и требует незамедлительных действий по его восстановлению. Чем раньше будут приняты меры, тем быстрее процесс стабилизируется. Наиболее оперативным маркером контроля состояния ассоциации микроорганизмов, в процессе биоокисления сульфидных минералов, является окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Ориентируясь на параметры процесса и показатель ОВП можно удерживать процесс в стабильном, высокопроизводительном режиме, а в случае его срыва быстро вернуть на исходный уровень. Одним из эффективных способов восстановления процесса биоокисления является своевременная прокачка «заболевшего» биореактора пульпой из реактора с хорошим ОВП – 780-800 мВ. При снижении ОВП в одном из биореакторов ниже 770 мВ в него начинают прокачивать пульпу из реактора с ОВП выше 780 мВ. Оперативная прокачка позволяет в течении нескольких часов вернуть ОВП «больного» реактора в норму. Другие меры, такие как уменьшение плотности пульпы, снижение скорости протока значительно менее эффективны и приводят к падению производительности цехов БИО. На данный подход к регулированию процесса бактериального окисления получен патент РФ № 2637204 от 30.11.2016 г. «Способ биовыщелачивания упорных золотосодержащих сульфидных концентратов».

# HYDROTHERMAL TRANSFORMATIONS OF LANTHANIDE PHOSPHATES IN SYSTEMS WITH IRON(3+) OXIDES (HYDROXIDES) IN ACIDIC SOLUTIONS

*Kuzmin D.V., Gudkova N.V., Kuzmina A.A., Vorobyev S.A., Leskiv M.N., Kuzmin V.I.*

Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, Russia

**Introduction.** Lanthanide phosphates (monazite, florencite) are the most important mineral forms for industrial processing, at least in Russia, where the largest deposits of rare earth metals (REM) have been discovered and explored – Tomtorskoye (Yakutia) and Chuktukonskoye (Krasnoyarsk Territory). In the ores of these deposits, REM are represented precisely in the form of phosphates. As a rule, at the first stage, ores are enriched with the release of monazite concentrate, and then processed by known methods. One of the most important tasks of such processing is the conversion of lanthanides into solution and dephosphorization of solutions. The main problem of processing for the new Russian rare-metal deposits turned out to be the unavailability of ores and the need for their direct hydrometallurgical processing. One of the promising processes providing both the dissolution of lanthanides and the dephosphorization of solutions was developed for iron-containing Chuktukon ores [1, 2]. As it was found, during nitric acid treatment of ore under hydrothermal conditions at temperatures above 180°C, deep extraction of REM into solution (more than 90%) and dephosphorization of solutions is achieved due to the formation of complex hydroxyferrophosphate -  $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$  (giniite). Simultaneously with the temperature increase, a decrease in the iron content (3+) is observed due to its hydrolysis. The objective of the performed studies was to assess the influence of the nature of the acid used on the process of hydrothermal extraction of REM by a new method.

**Research results.** Nitric, hydrochloric and sulfuric acids were used for leaching. The process was studied on the model systems “ $\text{LnPO}_4$ -oxides (hydroxides) of iron(3+) – acid – water”. REM phosphates (lanthanum, gadolinium and ytterbium) were obtained by mixing lanthanide nitrates with concentrated phosphoric acid (5% deficiency), calcining the mixture at 300°C, then 800°C, with washing of precipitation with a solution of nitric acid. Hydrothermal decomposition was carried out in fluoroplastic autoclaves placed in stainless steel housings. After the process, the solutions were analyzed and the composition of the solid phase was determined.

Leaching with nitric acid. The dissolution of lanthanide phosphates in nitric acid was studied in the presence of various forms of iron(3+) oxides (hydroxides): hydroxide –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , hydroxyoxide (goethite) –  $\text{FeO}(\text{OH})$  and oxide (hematite) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It has been previously shown that at a temperature of 200 °C, the solubility of lanthanide phosphates in nitric acid is low and amounts to about 0.1-0.2 g/l for 1 mol/l solution. The behavior of iron (3+) oxides (hydroxides) in the absence of lanthanide phosphates is more complex. For the most stable hematite compound, an increase in the concentration of iron in solution is observed for 30-60 minutes with the establishment of an equilibrium concentration of iron (3+) 130-140 mg/l. For the other two hydroxide-oxide

forms, an initial increase in the metal content is observed with its gradual decrease in solution to 130-140 mg/l. This is especially noticeable for the hydroxide form, for which the concentration of iron after 15 minutes from the start of the process is 300 mg/l. As established by X-ray phase analysis (XRF), when equilibrium is established in the system, all oxide (hydroxide) forms of iron pass into one form - the form of hematite –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

With the combined presence of lanthanide phosphates and iron (3+) oxides (hydroxides), a sharp increase in the solubility of REM in solution is observed, while the phosphorus concentration decreases to values less than 5 mg/l. For concentrations of nitric acid of 2 mol/l or more, complete dissolution of lanthanum phosphates is observed (Table 1). At the same time, as a result of the reaction of hematite with phosphoric acid released as a result of acid decomposition of lanthanum phosphate, a poorly soluble giniite –  $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$  is formed, which is confirmed by the XFA data.

It should be noted that the system is quite complex and in some cases equilibrium in it is not achieved in 1-2 hours of mixing phases. It has been established that when equilibrium is reached, the complete decomposition of lanthanide phosphates with dephosphorization of solutions by more than 99% is achieved in the nitric acid concentration range from 1 to 6 mol/l. This ensures the extraction of lanthanides from Chuktukon rare metal ores by 95-97%.

**Table 1. – Joint hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with nitric acid solution: temperature 200°C; time - 120 min;  $m_{\text{LaPO}_4}:\text{Vs}=1:50$  g/l;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:\text{Vs}=1:33$  g/l**

C(HNO <sub>3</sub> )-ex, mol/l	0	0,5	1	1,5	2	4
Lanthanum content in solution, g/l	0	0,32	1,0	4,8	12,7	12,5
Fe <sup>3+</sup> content in solution, g/l	0	0,005	0,021	0,038	0,058	1,11
Phosphorus content in solution, g/l	0	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Extraction of lanthanum into solution, %	0	2,7	8,3	40	100	100

**Table 2. – Joint hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with hydrochloric acid solution: temperature 200°C; time - 120 min;  $m_{\text{LaPO}_4}:\text{Vs}=1:50$  g/l;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:\text{Vs}$  from 1:25 g/l to 1:5 g/l (depending on the HCl content)**

C(HCl)-ex, mol/l	0	0,5	1	1,5	2	4
Lanthanum content in solution, g/l	0	0,1	0,1	0,4	0,5	0,4
Fe <sup>3+</sup> content in solution, g/l	0	3,4	10,9	19,2	26,7	63,0
Phosphorus content in solution, g/l	0	0,036	0,081	0,096	-	0,46
Extraction of lanthanum into solution, %	0	0,9	0,4	3,0	4,3	3,7

Leaching with hydrochloric acid. Hydrochloric acid is in many cases a more effective reagent for leaching ores and concentrates. This is well manifested in the reactions of dissolution of oxides (hydroxides) of iron (3+). The equilibrium in the system for all the compounds considered - Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at 200°C for HCl solution of 1 mol/l, is established in 10 minutes. Attention is also drawn to the high dispersion of iron oxide forms after leaching and, in some cases, the formation of colloidal solutions during cake washing.

The results of leaching a mixture of lanthanide phosphates and hematite with hydrochloric acid solutions are shown in Table 2.

The data obtained show a significant deterioration of all technological indicators during the transition from nitric to hydrochloric acid. The concentration of iron in the solution increases to more than 1 mol/l when the HCl content in the initial solution is 4 mol/l, which corresponds to the consumption of acid for the dissolution of iron over 80%. For nitric acid, the acid consumption in a similar process

was only 1,5%. The total increase in the iron content in the solution in comparison with nitric acid reaches 2 orders of magnitude. At the same time, for hydrochloric acid, there is a significant deterioration in the main indicators of the process: the extraction of lanthanum into solution decreases from 100% to 4%, and the phosphorus content increases from 5 mg/l to almost 500 mg/l.

Leaching with sulfuric acid solutions. The behavior of the system components for sulfuric acid also differs significantly from systems with nitric and hydrochloric acids. Equilibrium in the system is achieved rather slowly. The iron content in the solution when using hydroxide and iron hydroxide passes through the maximum and is leveled approximately 2 hours after the start of the process. At the same time, in contrast to the previous acids, partially hydrolyzed salts - iron hydroxysulfates (3+) are found in solid processing products. During the joint hydrothermal treatment of iron oxide and lanthanide phosphates with a solution of sulfuric acid in the solid product by the

**Table 3. – Joint hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with sulfuric acid solutions: temperature 200°C; time - 120 min;  $m_{\text{LaPO}_4}:\text{Vs}=1:50$  g/l;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:\text{Vs}$  from 1:25 g/l to 1:5 g/l (depending on the content of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**

$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{-ex, mol/l}$	0	0,5	1	1,5	2	4
Relative change in cake weight, %	0	-13,3	-10	16,7	34,2	60,5
Lanthanum content in solution, g/l	0	0,12	0,29	0,68	0,76	1,15
$\text{Fe}^{3+}$ content in solution, g/l	0	0,45	3,7	4,3	6,1	8,6
Phosphorus content in solution, g/l	0	0,076	0,07	0,021	0,02	0,092
Extraction of lanthanum into solution, %	0	1,0	2,5	5,7	6,4	9,7

XFA method, gynite is not detected. The main product is iron hydroxysulfate. According to the analysis of reaction products (Table. 3) with an increase in the concentration of sulfuric acid, the proportion of oxysulfate in the solid phase increases, which leads to a relative increase in the mass of the precipitate. The content of iron (3+) in the solution also significantly exceeds the same indicator for the nitric acid solution. At the same time, the extraction of lanthanum into solution does not exceed 10% with a sufficiently high phosphorus content in solutions.

**Conclusions.** The results obtained show that of the studied acids, only nitric acid can be used for direct hydrothermal processing

of iron-containing monazite ores. For this reagent, with sufficient disclosure of REM minerals, quantitative extraction of lanthanides into a solution with deep desphosphorization of solutions can be achieved. The indicators of the opening of hydrochloric and sulfuric acids are unsatisfactory by all indicators: the extraction of REM into the solution does not exceed 10%, and the solutions contain a lot of iron and phosphorus.

**The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Academy of Sciences (project No. 22-23-20085).**

### Literature

- 1 Patent of the Russian Federation No. 2551332 dated 02.12.2013 Method of processing ferrous re-earth phosphate ores.
- 2 S.S. Serdyuk, V.G. Lomayev, V.I. Kuzmin, D.S. Flett, N.V. Gudkova, D.V. Kuzmin, M.A. Mulagaleeva, V.N. Kuzmina, S.N. Kalyakin, O.A. Logutenko. The Chuktukon niobium-rare earth metals deposit: Geology and investigation into the processing options of the ores// Minerals Engineering. Volume 113, November 2017, Pages 8-14.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С ОКСИДАМИ (ГИДРОКСИДАМИ) ЖЕЛЕЗА(3+) В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

*Кузьмин Д.В., Гудкова Н.В., Кузьмина А.А., Воробьев С.А., Лескив М.Н.,  
Кузьмин В.И.*

Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия.

**Введение.** Фосфаты лантаноидов (монацит, флоренсит) являются важнейшими минеральными формами для промышленной переработки, по крайней мере, в России, где обнаружены и разведаны крупнейшие месторождения редкоземельных металлов (РЗМ) –Томторское (Якутия) и Чуктуконское (Красноярский край). В рудах этих месторождений РЗМ представлены именно в виде фосфатов. Как правило, на первой стадии руды обогащают с выделением монацитового концентрата, а затем перерабатывают известными методами. Одной из важнейших задач такой переработки является перевод лантаноидов в раствор и обесфосфоривание растворов. Основной проблемой переработки для новых российских редкометалльных месторождений оказалась необогащаемость руд и необходимость их прямой гидрометаллургической переработки. Одним из перспективных процессов, обеспечивающих как растворение лантаноидов, так и обесфосфоривание растворов был разработан для железосодержащих чуктуконских руд [1, 2]. Как было установлено, при азотнокислой обработке руды в гидротермальных условиях при температурах выше 180°C достигается глубокое извлечение РЗМ в раствор (более 90%) и обесфосфоривание растворов за счет образования сложного гидроксиферрофосфата –  $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3$  (гиниита). Одновременно с повышением температуры наблюдается снижение содержания железа(3+) за счет его гидролиза. Задачей выполненных исследований была оценка влияния природы используемой кислоты на процесс гидротермального извлечения РЗМ новым методом.

**Результаты исследования.** Для выщелачивания использовали азотную, хлористоводородную и серную кислоты. Процесс исследовали на модельных системах « $LnPO_4$ -оксиды(гидроксиды) железа(3+)-кислота-вода». Фосфаты РЗМ (лантана, гадолиния и иттербия) получали смешиванием нитратов лантаноидов с концентрированной фосфорной кислотой (недостаток 5%), прокаливанием смеси при 300°C, затем 800°C, с отмывкой осадков раствором азотной кислоты. Гидротермальное разложение проводили во

фторопластовых автоклавах, помещенных в корпуса из нержавеющей стали. После проведения процесса анализировали растворы и определяли состав твердой фазы.

**Выщелачивание азотной кислотой.** Растворение фосфатов лантаноидов в азотной кислоте исследовано в присутствии различных форм оксидов(гидроксидов) железа(3+): гидроксида –  $Fe(OH)_3$ , гидроксиоксида (гётита) –  $FeO(OH)$  и оксида (гематита) –  $Fe_2O_3$ . Предварительно показано, что при температуре 200°C растворимость фосфатов лантаноидов в азотной кислоте невысока и составляет для 1 моль/л раствора порядка 0,1-0,2 г/л. Поведение оксидов(гидроксидов) железа(3+) в отсутствие фосфатов лантаноидов носит более сложный характер. Для наиболее устойчивого соединения гематита наблюдается рост концентрации железа в растворе в течение 30-60 минут с установлением равновесной концентрации железа(3+) 130-140 мг/л. Для двух других гидроксидно-оксидных форм наблюдается первоначальный рост содержания металла с постепенным его снижением в растворе до 130-140 мг/л. Это особенно заметно для гидроксидной формы, для которой концентрация железа через 15 минут с начала проведения процесса составляет 300 мг/л. Как установлено по данным рентгенофазового анализа (РФА), при установлении равновесия в системе все оксидно(гидроксидные) формы железа переходят в одну форму – форму гематита –  $Fe_2O_3$ .

При совместном присутствии фосфатов лантаноидов и оксидов(гидроксидов) железа(3+) наблюдается резкий рост растворимости РЗМ в растворе при одновременном снижении концентрации фосфора до величин менее 5 мг/л. Для концентраций азотной кислоты 2 моль/л и более наблюдается полное растворение фосфатов лантана (табл. 1). При этом в результате реакции гематита с фосфорной кислотой, выделяющейся в результате кислотного разложения фосфата лантана, образуется малорастворимый гиниит –  $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3$ , что подтверждают данные РФА.



**Таблица 1. – Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита раствором азотной кислоты: температура 200°C; время– 120 мин;  $m_{\text{LaPO}_4} \cdot V_{\text{р-р}} = 1:50$  г/л;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{р-р}} = 1:33$  г/л.**

$C_{(\text{HNO}_3)\text{-исх}}$ , моль/л	0	0,5	1	1,5	2	4
Содержание лантана в растворе, г/л	0	0,32	1,0	4,8	12,7	12,5
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ в растворе, г/л	0	0,005	0,021	0,038	0,058	1,11
Содержание фосфора в растворе, г/л	0	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Извлечение лантана в раствор, %	0	2,7	8,3	40	100	100

**Таблица 2. – Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита раствором соляной кислоты: температура 200°C; время– 120 мин;  $m_{\text{LaPO}_4} \cdot V_{\text{р-р}} = 1:50$  г/л;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{р-р}}$  от 1:25 г/л до 1:5 г/л (в зависимости от содержания HCl).**

$C_{(\text{HCl})\text{-исх}}$ , моль/л	0	0,5	1	1,5	2	4
Содержание лантана в растворе, г/л	0	0,1	0,1	0,4	0,5	0,4
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ в растворе, г/л	0	3,4	10,9	19,2	26,7	63,0
Содержание фосфора в растворе, г/л	0	0,036	0,081	0,096	-	0,460
Извлечение лантана в раствор, %	0	0,9	0,4	3,0	4,3	3,7

Следует отметить, что система достаточно сложна и в ряде случаев равновесие в ней не достигается за 1-2 часа перемешивания фаз. Установлено, что при достижении равновесия полное разложение фосфатов лантаноидов с обесфосфориванием растворов более чем на 99% достигается в области концентрации азотной кислоты от 1 до 6 моль/л. Это обеспечивает извлечение лантаноидов из чукуконских редкометалльных руд на 95-97%.

Выщелачивание хлористоводородной кислотой. Соляная кислота во многих случаях является более эффективным реагентом для выщелачивания руд и концентратов. Это хорошо проявляется в реакциях растворения оксидов(гидроксидов) железа(3+). Равновесие в системе для всех рассмотренных соединений –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при 200°C для раствора HCl 1 моль/л, устанавливается за 10 минут. Обращает на себя внимание также высокая дисперсность оксидных форм железа после выщелачивания и в ряде случаях, образование коллоидных растворов при промывке кеков.

Результаты выщелачивания смеси фосфатов лантаноидов и гематита растворами соляной кислоты приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают существенное ухудшение всех технологических показателей при переходе от азотной к соляной кислоте. Концентрация железа в растворе возрастает до более 1 моль/л при содержании в исходном растворе HCl 4 моль/л, что соответствует расходу кислоты на растворение железа свыше 80%. Для азотной кислоты расход кислоты в аналогичном процессе составлял лишь 1,5%. Общий рост содержания железа в растворе по сравнению с азотной кислотой достигает 2-х порядков. При этом для соляной кислоты наблюдается существенное ухудшение основных показателей процесса: извлечение лантана в раствор снижается со 100% до 4%, а содержание фосфора увеличивается с 5 мг/л до почти 500 мг/л.

Выщелачивание растворами серной кислоты. Поведение компонентов системы для серной кислоты также существенно отличается от систем с азотной и соляной кислотами. Равновесие в системе достигается

**Таблица 3. – Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита растворами серной кислоты: температура 200°C; время – 120 мин;  $m_{\text{LaPO}_4}:V_{\text{р-р}}=1:50$  г/л;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:V_{\text{р-р}}$  от 1:25 г/л до 1:5 г/л (в зависимости от содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).**

$C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{-исх}}$ , моль/л	0	0,5	1	1,5	2	4
Относительное изменение массы кека, %	0	-13,3	-10	16,7	34,2	60,5
Содержание лантана в растворе, г/л	0	0,12	0,29	0,68	0,76	1,15
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ в растворе, г/л	0	0,45	3,7	4,3	6,1	8,6
Содержание фосфора в растворе, г/л	0	0,076	0,07	0,021	0,02	0,092
Извлечение лантана в раствор, %	0	1,0	2,5	5,7	6,4	9,7

достаточно медленно. Содержание железа в растворе при использовании гидроксида и гидроксиоксида железа проходит через максимум и выравнивается приблизительно через 2 часа от начала проведения процесса. При этом в отличие от предыдущих кислот в твердых продуктах обработки обнаруживаются частично гидролизированные соли- гидроксисульфаты железа(3+). При совместной гидротермальной обработке оксида железа и фосфатов лантаноидов раствором серной кислоты в твердом продукте методом РФА не обнаруживается гиниит. Основным продуктом является гидроксисульфат железа. По данным анализа продуктов реакции (табл. 3) с ростом концентрации серной кислоты доля оксисульфата в твердой фазе возрастает, что приводит к относительному росту массы осадка. Содержание железа(3+) в растворе также существенно превышает аналогичный показатель для азотнокислого раствора. При этом извлечение лантана в раствор не превышает 10% при достаточно высоком содержании фосфора в растворах.

**Выводы.** Полученные результаты показывают, что из исследованных кислот лишь азотная может быть использована для прямой гидротермальной переработки железосодержащих монацитовых руд. Для этого реагента при достаточной раскрытости минералов РЗМ может быть достигнуто количественное извлечение лантаноидов в раствор с глубоким обесфосфориванием растворов. Показатели вскрытия соляной и серной кислот по всем показателям неудовлетворительны: извлечение РЗМ в раствор не превышает 10%, а растворы содержат много железа и фосфора.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 22-23-20085)

### Литература

- 1 Патент РФ №2551332 от 02.12.2013 Способ переработки железистых рекоземельных фосфатных руд.
- 2 S.S. Serdyuk, V.G. Lomayev, V.I. Kuzmin, D.S. Flett, N.V. Gudkova, D.V. Kuzmin, M.A. Mulagaleeva, V.N. Kuzmina, S.N. Kalyakin, O.A. Logutenko. The Chuktukon niobium-rare earth metals deposit: Geology and investigation into the processing options of the ores// Minerals Engineering. Volume 113, November 2017, Pages 8-14.

# THE USE OF COMBINED TECHNOLOGY FOR PROCESSING DUST OF COPPER-STEELING PRODUCTION

*Bludova D.I., Mamyachenkov S.V., Khanzhin N.A., Mochalov B.K.*

“Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin”, Yekaterinburg, Russian Federation

**Key words:** copper, zinc, arsenic, fine dust, roasting, leaching.

## Introduction

Plants of the metallurgical industry processing copper concentrates are mainly pyrometallurgical and are accompanied by the formation of a large amount of exhaust gases and dust. In modern conditions of production of non-ferrous metals, the issues of the complexity of the use of raw materials and the environmental friendliness of production come to the fore. Thus, the disposal of dust from copper smelting solves two problems - preventing potential damage to nature and human health and increasing the complexity of using ore raw materials.

The processing of metallurgical dusts is reduced to the extraction of valuable components into individual products, and harmful impurities into low-toxic concentrates. With regard to dust from the processing of the Ural copper concentrates, it is possible to obtain zinc, copper- and lead-containing products, while arsenic is first distilled from the material.

Fine dusts from copper smelters in the Ural region can be conditionally divided into two groups. The first is dust from melting units; the second is converter dust. The latter are characterized by a high content of oxide and sulfate forms of metals, and a slight enrichment in arsenic. Therefore, the hydrometallurgical processing of such dusts is usually carried out according to a technology similar to the neutral leaching of zinc cinders.

At the same time, such metallurgical units as the Vanyukov furnace and the Ausmelt furnace are characterized by low dust emission and a reducing atmosphere in the under-roof space. Due to this, a significant enrichment of dusts with zinc and lead is observed, and the opening of compounds of these metals during sulfuric acid leaching of dusts depends on the composition of gases and the temperature regime in the flue.

## The urgency of the problem

An analysis of publications on the topic shows that pyro- and hydrometallurgical methods are used to process metallurgical dusts; their combination is also widespread [1–8]. One should take into account such a feature of copper

smelting dust as the presence of a noticeable amount of arsenic in them, which affects the choice of waste disposal method [2,6].

The advantages of pyrometallurgical schemes for processing dusts are high specific productivity and relatively low cost of the reagents used. The disadvantages include the low quality of the products obtained, the intensive process of secondary dust formation, which, as a result, leads to additional losses of valuable components and the need to organize measures for the purification of process gases. Products obtained by processing dust in pyrometallurgical units most often require additional refinement, which significantly reduces the efficiency of pyrometallurgical schemes [5].

Hydrometallurgical processes are becoming increasingly important in the metallurgy of non-ferrous metals, including the processing of metallurgical dusts [8]. At the same time, to transfer the target components into a solution, the method of opening with sulfuric acid is often used, which stands out at an affordable price, the presence of materials resistant to its action, and the ease of cleaning waste solutions from sulfate ions. Other solvents are used less frequently.

Among the works devoted to the complex processing of fine dusts of copper smelting production [1,3,7]; Of greatest interest is the experience of the Kirovgrad copper smelter (KMK), where in the 1970s. the processing of dust from metallurgical units of the Ural copper smelters was organized. The initial dusts were divided into converter dusts, represented mainly by metal oxides, and dusts from roasting, mine and reflective smelting, which are characterized by multicomponent and complex phase composition. During sulfuric acid leaching, roasting dusts are opened worse than converter dusts. In the technological scheme of complex processing of dusts, the initial operations were Waelzization of dusts and subsequent two-stage sulfuric acid leaching of Waelz sublimates.

## Material characteristic

Copper-smelting dusts are characterized by a fairly wide range of element content, which indicates a significant dependence of the chemical composition of dusts on the mode of operation of the production unit and the composition of the feedstock. A comparative analysis of the chemical composition of various batches of dust revealed a direct correlation between the content of iron and copper in them, which indicates the presence of a significant amount of minerals containing both iron and copper, for example, chalcopyrite and its thermal decomposition products.

In this work, we used a sample of "fine" dust from the electrostatic precipitator bin, chemical composition, %: 4.47 - Cu, 9.01 - As, 7.52 - Zn.

Semi-quantitative phase analysis of electrostatic precipitator dust samples showed the presence of compounds in the material, %:  $\text{PbSO}_4$  - 22.8;  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 40.2;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  - 3.3;  $\text{ZnS}$  - 6.3;  $\text{As}_2\text{O}_3$  - 7.8;  $\text{ZnO}$  - 3.8;  $\text{CuFeS}_2$  - 3.3;  $\text{PbO}$  - 3.5;  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 \cdot (\text{Fe}_2\text{SnO}_4)$  - 4.3;  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$  - 5.2;  $\text{CuO}$  - 1.5.

## Experimental technique

A study was made of the processing of "fine" dusts according to the option "sulfatizing roasting-sulfuric acid leaching of cinder"

During the first operation, a sample of dust was placed in an alundum boat and fired at a given temperature in a tube furnace in a sealed flow-through quartz tube with continuous air supply by a compressor at a rate of 2–3  $\text{dm}^3/\text{min}$ . The overpressure was 10 mm aq. art. Condensation of arsenic oxide occurred on the inner surface of the cold (40–50°C) outlet end of the tube. The air from the furnace was subjected to sanitary cleaning by bubbling in water through a dispersant.

After the end of the experiment (burning duration - 1 hour), the boat was removed from the furnace, the cinder was weighed and sent for sulfuric acid leaching.

A cooled quartz tube with arsenic oxide was washed in a sulfuric acid solution (30  $\text{g}/\text{dm}^3$ , 200  $\text{cm}^3$ ) for 1 h. The solution was treated with sodium hydrosulfide (80  $\text{g}/\text{dm}^3$ , 30  $\text{dm}^3$ ). The resulting precipitate after holding for 10 h was filtered through a finely porous (No. 40) Schott ceramic filter and dried for 12 h at 105°C. The mass of arsenic sulfide was determined from the difference between the masses of the clean and spent filters. A recalculation was carried out for the mass of arsenic distilled during firing.

A portion of the cinder was leached in a solution of sulfuric acid (100  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) at W:S = 20 and a temperature of 80°C for 1 hour. The solutions were analyzed for the content of copper and zinc. The extraction of copper and zinc into the solution was calculated relative to their masses in the sample of the initial dust (copper and zinc quantitatively remain in the cinder during roasting).

## Research results

During firing, a small amount of arsenic sulfide was also distilled off, which did not pass into solution when the tube was washed. The main results of roasting and leaching are shown in Table 1 and in Figures 1-2.

The research results show that at low-temperature roasting, despite the relatively high degree of arsenic distillation, it will not be possible to ensure 100% extraction of copper and zinc into solution due to their incomplete transition into soluble compounds. An increase in the temperature and duration of firing does not lead to an increase in the extraction of copper and zinc into the solution during leaching.

**Table 1 - Main indicators of the process of roasting and dust leaching**

<b>Extraction of arsenic into sublimates depending on the temperature of dust roasting</b>					
T firing, °C	25 (without firing)	400	500	600	700
Extraction of arsenic into sublimates %	0	79,8	84,3	85,5	81,0
<b>Extraction of copper and zinc into solution during sulfuric acid leaching depending on the temperature of sulfating roasting</b>					
Extraction of copper into solution, %	66,2	81,1	94,4	92,8	74,2
Extraction of zinc into solution, %	60,6	67,8	84,9	72,2	69,0

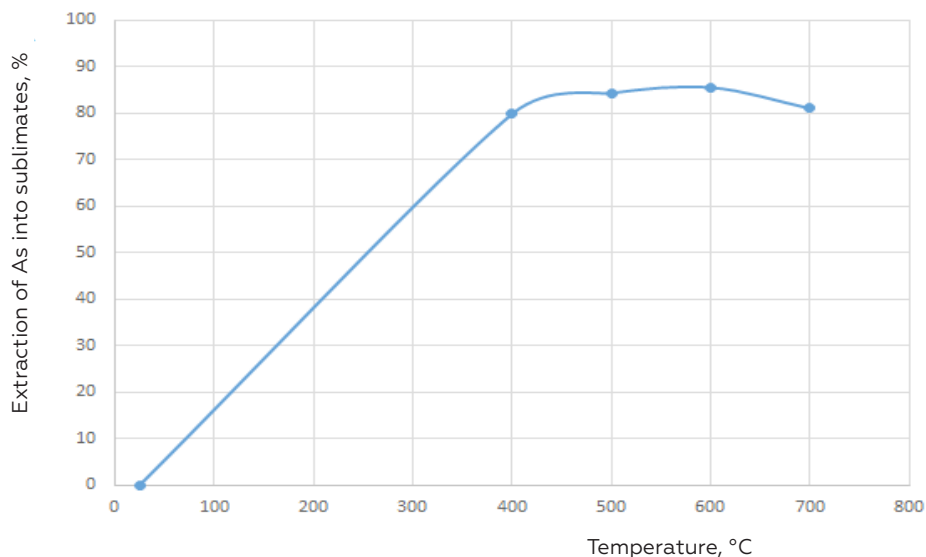


Figure 1 - Temperature dependence of the extraction of arsenic into sublimates  
 Experimental results show that the highest extraction of arsenic is achieved at a firing temperature of 500 °C. At the same time, this firing temperature made it possible to obtain the most satisfactory results for the extraction of copper and zinc into solution.

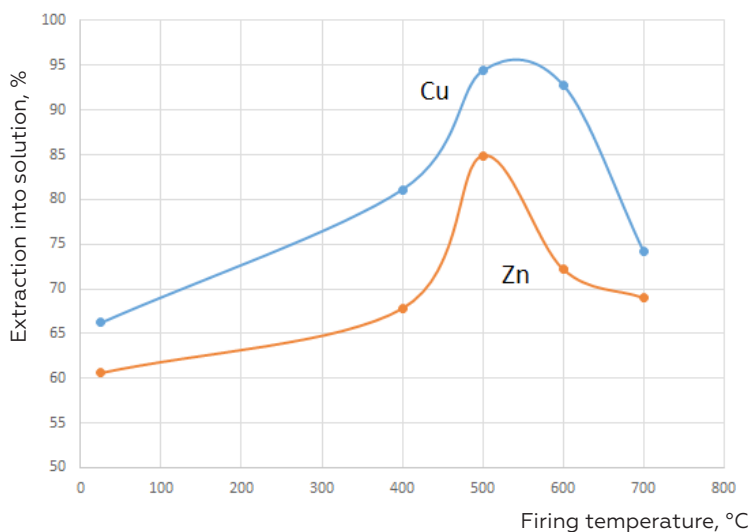


Figure 2 - The dependence of the extraction of copper and zinc into the solution on the firing temperature

### Conclusions

The paper presents a combined technology for the processing of "fine" metallurgical dusts of the copper production process. On the basis of theoretical and laboratory studies, a rational technology for the complex processing of copper smelting dusts with the extraction of valuable components and the production of marketable products is proposed. At the same time, experimental data were obtained for specific samples of roasting dusts and technological solutions.

In particular, technological operations are described: sulfating dust roasting; sulfuric acid leaching of the cinder to obtain a lead cake and a solution for the extraction of copper and zinc with the precipitation of arsenic into an insoluble precipitate suitable for burial. In the course of the studies carried out, the optimal firing temperature was determined, 500 °C, which makes it possible to drive off up to 84% of arsenic from dust and transfer most of (85%) zinc and (94%) copper into solution.

## References

- 1 Karel'ov, S.V. Complex processing of zinc- and lead-containing dusts of non-ferrous metallurgy enterprises [Text] / S.V. Karel'ov [and others]. - Moscow: TsNII EI Tsvetmet, 1996. - 41 p. (In Russ.)
- 2 Rozlovskiy, A.A. Processing of arsenic semi-products of non-ferrous metallurgy enterprises [Text] / A.A. Rozlovskiy, V.A. Bogdanov // Tsvetnyye metally. - 2003. - No. 2. - S. 30-32. (In Russ.)
- 3 Skopov, G. V. Joint processing of polymetallic semi-products of metallurgical production [Text] / G. V. Skopov, A. V. Matveev // Metallurg. - 2011. - No. 8. - P. 73-76. (In Russ.)
- 4 Skopov, G. V. Withdrawal from circulation and separate processing of dust from the electrostatic precipitators of the Vanyukov smelting OJSC Sredneuralsky Copper Smelter [Text] / G. V. Skopov, V. V. Belyaev, A. V. Matveev // Tsvetnyye metally. - 2013. - No. 8. - P. 55-59. (In Russ.)
- 5 Kozlov, P.A. Welz process [Text] / P.A. Kozlov. - Moscow : Publishing house "Ruda i metally", 2002. - 15-22 p. (In Russ.)
- 6 Patent 22051 Kazakhstan Method for removing arsenic from lead-zinc production dust. 2009. (In Russ.)
- 7 Antipov, N.I. Combined scheme for processing fine converter dusts of copper smelting production [Text] / N.I. Antipov, V.I. Maslov, V.P. Litvinov // Tsvetnyye metally. - 1983. - No. 12. - P. 12. (In Russ.)
- 8 Ivanov, B. Ya. Hydrometallurgical processing of fine converter dusts of copper-smelting production [Text] / B. Ya. Ivanov, A.S. Yaroslavtsev, G.N. Vanyushkina // Tsvetnyye metally. - 1982. - No. 4. - S. 16-21. (In Russ.)

# ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Блудова Д. И., Мамяченков С.В., Ханжин Н.А., Мочалов Б.К.*

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Российская Федерация

**Ключевые слова:** медь, цинк, мышьяк, тонкие пыли, обжиг, выщелачивание.

## **Введение**

Предприятия металлургической отрасли, перерабатывающие медные концентраты, являются в основном пирометаллургическими и сопровождаются образованием большого количества отходящих газов и пылей. В современных условиях производства цветных металлов на первое место выходят вопросы комплексности использования сырья и экологичности производства. Таким образом, утилизация пылей медеплавильного производства решает две задачи – предотвращение потенциального ущерба природе и здоровью людей и повышение комплексности использования рудного сырья.

Переработка металлургических пылей сводится к извлечению ценных компонентов в отдельные продукты, а вредных примесей – в малотоксичные концентраты. Применительно к пылям от переработки уральских медных концентратов возможно получение цинк, медь- и свинец-содержащих продуктов, при этом предварительно из материала отгоняется мышьяк.

Тонкие пыли медеплавильных производств Уральского региона можно условно разделить на две группы. Первая – пыли от плавильных агрегатов; вторая – конверторные пыли. Для последних характерно высокое содержание оксидных и сульфатных форм металлов, незначительное обогащение мышьяком. Поэтому гидрометаллургическая переработка таких пылей обычно проводится по технологии, аналогичной нейтральному выщелачиванию цинковых огарков.

При этом такие металлургические агрегаты, как печь Ванюкова и печь Ausmelt характеризуются низким пыле-выносом и восстановительной атмосферой в подсводовом пространстве. Благодаря этому наблюдается значительное обогащение пылей цинком и свинцом, а вскрываемость соединений этих металлов при серноокислотном выщелачивании пылей зависит от состава газов и температурного режима в газоходе.

## **Актуальность проблемы**

Анализ публикаций по теме показывает, что для переработки металлургических пылей используют пиро- и гидрометаллургиче-

ские методы; широко распространено также их комбинирование [1-8]. Следует учитывать такую особенность медеплавильных пылей, как наличие в них заметного количества мышьяка, что влияет на выбор способа утилизации отходов [2,6].

Достоинствами пирометаллургических схем переработки пылей являются высокая удельная производительность и сравнительно низкая стоимость применяемых реагентов. К недостаткам следует отнести невысокое качество получаемых продуктов, интенсивный процесс вторичного пылеобразования, что, как следствие, приводит к дополнительным потерям ценных компонентов и необходимости организации мероприятий по очистке технологических газов. Продукты, получаемые при переработке пылей в пирометаллургических агрегатах, чаще всего требуют дополнительной доработки, что значительно снижает эффективность пирометаллургических схем [5].

Гидрометаллургические процессы получают растущее значение в металлургии цветных металлов, в том числе и при переработке металлургических пылей [8]. При этом для перевода целевых компонентов в раствор зачастую используется способ вскрытия серной кислотой, выделяющейся доступной ценой, наличием стойких к её действию материалов, простотой очистки сбросных растворов от сульфат-иона. Другие растворители применяются реже.

Среди работ, посвященных комплексной переработке тонких пылей медеплавильного производства [1,3,7]; наибольший интерес представляет опыт Кировградского медеплавильного комбината (КМК), где в 1970-х гг. была организована переработка пылей металлургических агрегатов уральских медеплавильных заводов. Исходные пыли разделяли на конвертерные, представленные преимущественно оксидами металлов, и пыли обжигового передела, шахтной и отражательной плавки, отличающиеся многокомпонентностью и сложностью фазового состава. При серноокислотном выщелачивании обжиговые пыли вскрываются хуже, чем конвертерные. В технологической схеме комплексной переработки пылей начальными

операциями были вельцевание пылей и последующее двухстадийное серноокислотное выщелачивание вельц-возгонов.

### Характеристика материала

Медеплавильные пыли характеризуются достаточно широким интервалом содержания элементов, что говорит о значительной зависимости химического состава пылей от режима работы производственного агрегата и состава исходного сырья. Сравнительный анализ химического состава различных партий пыли, выявил прямую корреляцию между содержанием железа и меди в них, это свидетельствует о присутствии значительного количества минералов, содержащих и железо, и медь, например, халькопирит и продукты его термического разложения.

В работе использовалась проба «тонкой» пыли бункера электрофилтра, химического состава, %: 4,47 - Cu, 9,01 - As, 7,52 - Zn.

Полуколичественный фазовый анализ проб пылей электрофилтров показал наличие в материале соединений, %:  $PbSO_4$  – 22,8;  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  – 40,2;  $Pb_3O_4$  – 3,3;  $ZnS$  – 6,3;  $As_2O_3$  – 7,8;  $ZnO$  – 3,8;  $CuFeS_2$  – 3,3;  $PbO$  – 3,5;  $Zn_2SnO_4 \cdot (Fe_2SnO_4)$  – 4,3;  $Fe_3O_4 \cdot (ZnFe_2O_4)$  – 5,2;  $CuO$  – 1,5.

### Методика эксперимента

Было проведено исследование переработки «тонких» пылей по варианту «сульфатизирующий обжиг-серноокислотное выщелачивание огарка»

В ходе первой операции навеску пыли помещали в алундовую лодочку и обжигали при заданной температуре в трубчатой печи в герметичной проточной кварцевой трубке с непрерывной подачей воздуха компрессором со скоростью 2-3  $дм^3/мин$ . Избыточное давление составляло 10 мм водн. ст. Конденсация оксида мышьяка происходила на внутренней поверхности холодного (40-50 °C) выходного конца трубки. Воздух из печи подвергали санитарной очистке барботажом в воде через диспергатор.

После окончания опыта (продолжительность обжига - 1 ч) лодочку извлекали из печи, огарок взвешивали и направляли на серноокислотное выщелачивание.

Охлажденную кварцевую трубку с оксидом мышьяка промывали в растворе серной кислоты (30  $г/дм^3$ , 200  $см^3$ ) в течение 1 ч. Раствор обрабатывали гидросульфидом натрия (80  $г/дм^3$ , 30  $дм^3$ ). Полученный осадок после выдержки 10 ч фильтровали через мелкопористый (№ 40) керамический фильтр Шотта и сушили в течение 12 ч при 105 °C. Массу сульфида мышьяка определяли по разнице масс чистого и отработанного фильтра. Проводили пересчет на массу отогнанного при обжиге мышьяка.

Навеску огарка выщелачивали в растворе серной кислоты (100  $г/дм^3$ ) при Ж:Т = 20 и температуре 80 °C в течение 1 ч. Растворы анализировали на содержание меди и цинка. Рассчитывали извлечение меди и цинка в раствор относительно их масс в навеске исходной пыли (медь и цинк при обжиге количественно остаются в огарке).

### Результаты исследований

При обжиге наблюдали отгонку также небольшого количества сульфида мышьяка, который при отмывке трубки в раствор не переходил. Основные результаты обжига и выщелачивания приведены в таблице 1 и на рисунках 1-2.

Результаты исследований показывают, что при низкотемпературном обжиге, несмотря на относительно высокую степень отгонки мышьяка, обеспечить 100%-ное извлечение меди и цинка в раствор не удастся из-за неполного перехода их в растворимые соединения. Увеличение температуры и продолжительности обжига не приводят к росту извлечения меди и цинка в раствор при выщелачивании.

**Таблица 1 – Основные показатели процесса обжига и выщелачивания пыли**

<b>Извлечение мышьяка в возгоны в зависимости от температуры обжига пыли</b>					
Т обжига, °C	25 (без обжига)	400	500	600	700
Извлечение мышьяка в возгоны, %	0	79,8	84,3	85,5	81,0
<b>Извлечение меди и цинка в раствор при серноокислотном выщелачивании в зависимости от температуры сульфатизирующего обжига</b>					
Извлечение меди в раствор, %	66,2	81,1	94,4	92,8	74,2
Извлечение цинка в раствор, %	60,6	67,8	84,9	72,2	69,0



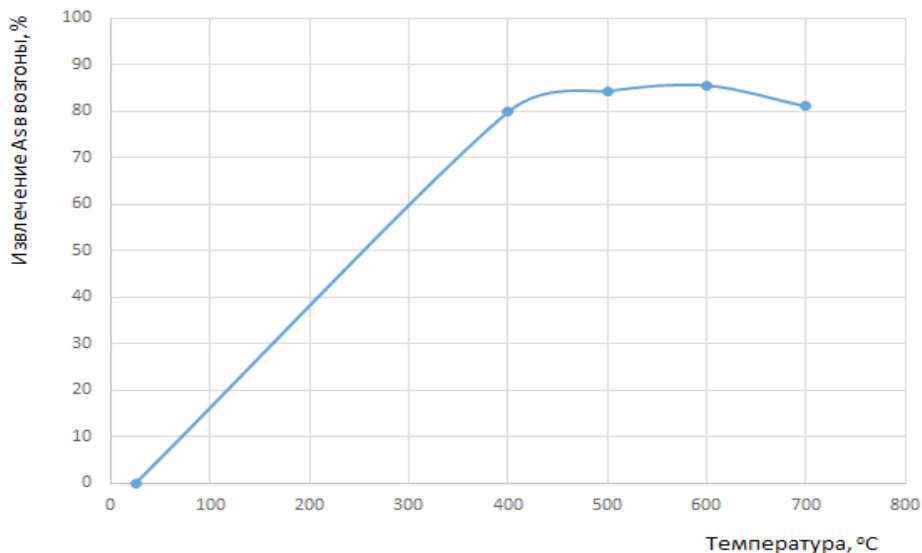


Рисунок 1 – Температурная зависимость извлечения мышьяка в возгоны

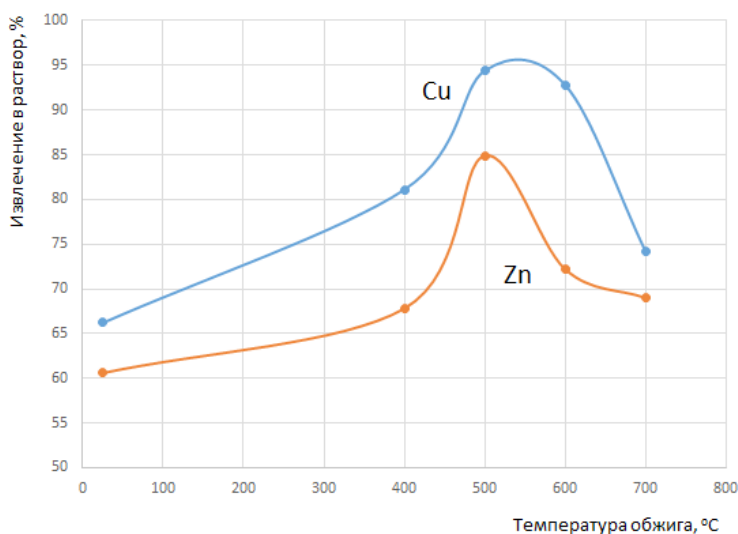


Рисунок 2 – Зависимость извлечения меди и цинка в раствор от температуры обжига

### Выводы

В работе представлена комбинированная технология переработки «тонких» металлургических пылей процесса производства меди. На основании теоретических и лабораторных исследований предлагается рациональная технология комплексной переработки медеплавильных пылей с извлечением ценных компонентов и получением товарных продуктов. При этом экспериментальные данные получены для конкретных образцов обжиговых пылей и технологических растворов.

В частности, описаны технологические операции: сульфатизирующий обжиг пыли; сернокислородное выщелачивание огарка с получением свинцового кека и раствора для извлечения меди и цинка с осаждением мышьяка в нерастворимый осадок, пригодный для захоронения. В ходе проведенных исследований определена оптимальная температура обжига, 500 °C, позволяющая отогнать до 84 % мышьяка из пыли и перевести в раствор большую часть (85%) цинка и (94%) меди.

## Список литературы

- 1 Карелов, С.В. Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии [Текст] / С.В Карелов [и др.]. – Москва : ЦНИИЭИцветмет, 1996. – 41 с.
- 2 Розловский, А.А. Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии [Текст] / А.А. Розловский, В.А. Богданов // Цветные металлы. – 2003. – № 2. – С. 30-32.
- 3 Скопов, Г. В. Совместная переработка полиметаллических полупродуктов металлургического производства [Текст] / Г. В. Скопов, А. В. Матвеев // Металлург. – 2011. – № 8. – С. 73-76.
- 4 Скопов, Г. В. Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский Медеплавильный Завод» [Текст] / Г. В. Скопов, В. В. Беляев, А. В. Матвеев // Цветные металлы. – 2013. – № 8. – С. 55-59.
- 5 Козлов, П.А. Вельц-процесс [Текст] / П.А. Козлов. – Москва. : Издательский дом «Руда и металлы», 2002. – 15-22 с.
- 6 Патент 22051 Казахстан Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинкового производства. 2009 г.
- 7 Антипов, Н.И. Комбинированная схема переработки тонких конвертерных пылей медеплавильного производства [Текст] / Н.И. Антипов, В.И. Маслов, В.П. Литвинов // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С. 12.
- 8 Иванов, Б. Я. Гидрометаллургическая переработка тонких конверторных пылей медеплавильного производства [Текст] / Б.Я. Иванов, А.С. Ярославцев, Г.Н. Ванюшкина // Цветные металлы. – 1982. – № 4. – С. 16-21.

# SINGLE-STAGE METHOD OF ELUTION OF NICKEL IONS FROM KU-2-8 CATION-EXCHANGE RESIN TO FORM A SOLID PRODUCT

*Krolikov A.E., Nemkova D.I., Saikova S.V.*

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

The ion exchange method is widely used in industry and everyday life for wastewater treatment, water softening, extraction of ions from dilute solutions, etc. This is facilitated by such advantages of the method as high extraction of ions from the solution, simple hardware design of the process, low metal consumption, high reliability of the method. The disadvantages of the method include the complexity of the solutions formed after elution and the need to isolate metals from them in various ways – electrolysis, cementation, hydrolysis, etc.

The development and improvement of ion exchange technology go in two interrelated and complementary directions, through the use of the highest quality and currently promising brands of ion exchange resins and through the use of the most advanced technologies.

The aim of the work is to develop a method for single-stage elution of metal ions from KU-2-8 cation-exchange resin to form a solid product.

To achieve this goal, the following tasks were solved: obtaining the Ni-form of KU-2-8 cation-exchange resin; selection of an effective eluent that ensures the formation of a solid metal-containing product; analysis of the precipitation obtained by X-ray phase analysis, IR spectroscopy, thermal analysis and SEM.

As an ion-exchange resin, a strongly acidic cation-exchange resin KU-2-8 (TU 6-07-493-95) containing sulfogroups as ionogenic groups was used. The polymer matrix is a styrene copolymer with a DVB gel structure. The structural formula of the elementary link of the cation-exchange resin is shown in Figure 1.

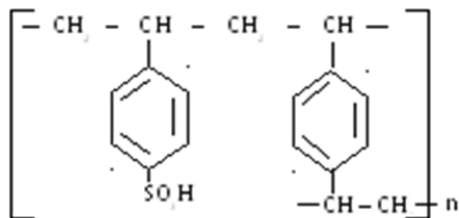


Figure 1– Structural formula of the elementary link of KU-2-8 cation-exchange resin

To obtain the Ni-form of cation-exchange resin, a sample of washed cation-exchange resin in the form of an aqueous suspension was transferred to a column and a solution of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  was passed through the cation-exchange resin. The filtrate was collected in a flask and the content of metal ions in it was determined by direct complexometric titration. The process of saturation of KU-2-8 cation-exchange resin with metal ions was completed when the concentration of metal ions in the filtrate and in the initial solution became the same [1,2].

To carry out elution, the suspension of the Ni-form of ion-exchange resin was kept with an excess of eluent (s:l = 1:20) when shaken on a laboratory shaker (150 rpm) at room temperature. After a certain time (30 min), the sediment and ion-exchange resin phases were separated by centrifugation and sent for analysis. 1M solutions of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{NaOH}$  were studied as eluents. To determine the residual metal content in the cation-exchange resin after elution, it was treated with 1M HCl and metal ions in the solution were determined by titration [1].

Figure 2a shows a histogram of the influence of the nature of the eluent on the degree of nickel elution. As can be seen from the figure, the highest degree of elution in one stage - about 100%, was observed when using oxalic acid. When using sodium carbonate and bicarbonate, the degree of elution for stage 1 is 75% and 70%, respectively. The lowest degree of elution was observed when using 1M  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  and 1M  $\text{NaOH}$  as eluent.

In the case of using 1M  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , precipitation did not occur, but blueness of the solution was observed, which indicates the formation of a soluble ammonia nickel complex during elution. When using 1M  $\text{NaOH}$  on the surface of the ion-exchange resin grain, the formation of a dense precipitate was observed, the adhesive properties of which prevented its exfoliation from the cation-exchange resin grain (Figure 2b).

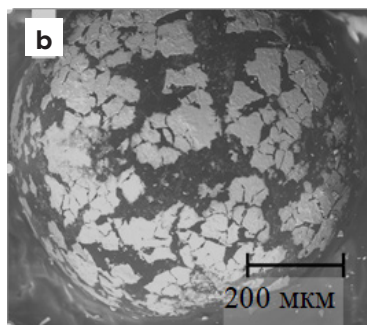
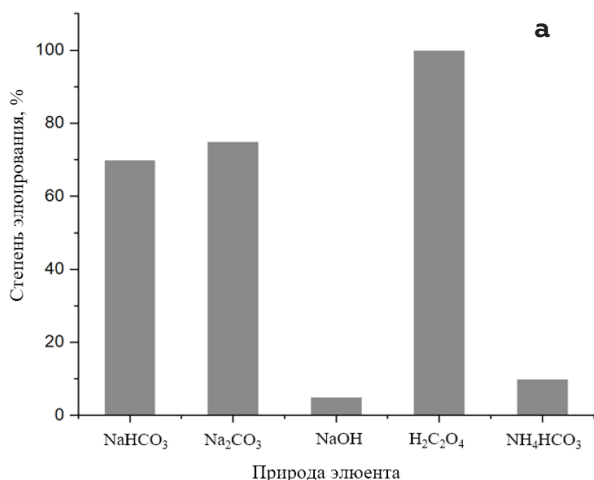


Figure 2 – Influence of the nature of the eluent on the degree of elution (a) and micrography of the sediment on the surface of the ion-exchange resin grain (b)



Figure 3 - Diagram of multistage elution

Attempts were made to separate the sediment by heating and ultrasound treatment. Cation-exchange resin with sediment was filled with 1M NaOH, heated to 60°C for 1 hour with stirring. Similar attempts to peel off the sediment were carried out using an ultrasonic bath for 1 hour. Sediment exfoliation was not observed, which indicates the inefficiency of these methods.

The study of the effect of the number of stages on the degree of elution was carried out according to the scheme shown in Figure 3, using the example of sodium bicarbonate, which in one stage provided a degree of elution of 70%.

The data obtained in Table 1 indicate that it was possible to increase the degree of elution due to the introduction of stages 2 and 3 to 84%.

In order to identify the synthesis products, a number of analyses of precipitation obtained from nickel nitrate solutions were carried out using oxalic acid and sodium bicarbonate as an eluent.

According to the X-ray phase analysis data, the precipitates of the basic nickel carbonate are amorphous (Figure 4a), therefore, the IR spectroscopy method was used to identify them (Figure 4b).

The IR spectrum of the basic nickel carbonate contains a fairly wide absorption

**Table 1 – Results of multistage elution of nickel ions from 1M NaHCO<sub>3</sub> cation-exchange resin**

№	Degree of elution
1	70 %
2	10 %
3	4 %
Amount for 3 stages	84%

band at 3490 cm<sup>-1</sup>, related to the valence vibrations of hydroxyl groups. The broadening of this maximum occurs with a decrease in the size of crystallites, as well as with the formation of hydrogen bonds of OH groups with water molecules - absorption bands at 1627 cm<sup>-1</sup>. Carbonate ions located between the hydroxyl layers correspond to absorption maxima at 1462, 1065, 830 and 735 cm<sup>-1</sup>.

Based on the results obtained, it was found that the precipitate is the main nickel carbonate of the composition Ni(OH)<sub>2-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>xn</sub>H<sub>2</sub>O [3].

Six absorption bands (PP) are observed on the IR spectra of oxalate (Figure 5a): PP at 3399.53 cm<sup>-1</sup> and 1639.23 cm<sup>-1</sup> correspond to valence vibrations of coordination water, the rest are characteristic of the oxalate group. The same conclusion follows from the

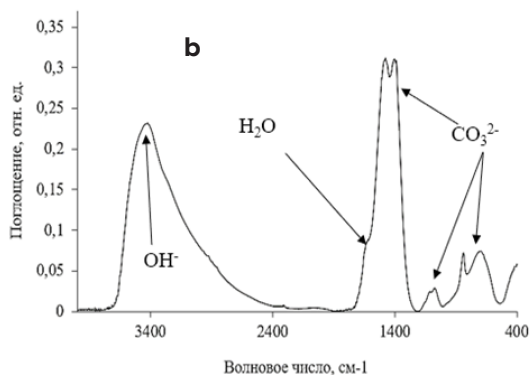
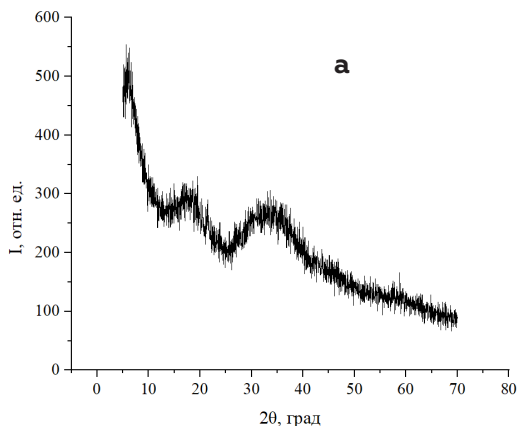


Figure 4 – X-ray phase analysis (a) and IR spectroscopy (b) of basic nickel carbonate

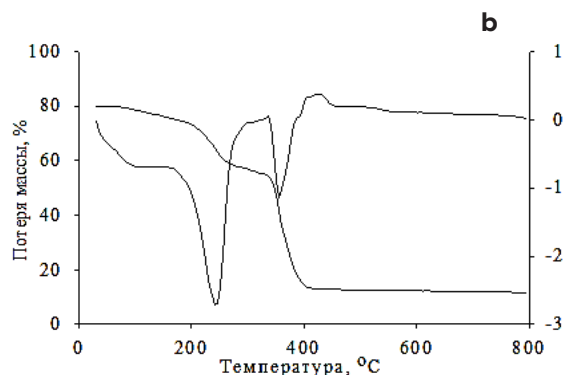
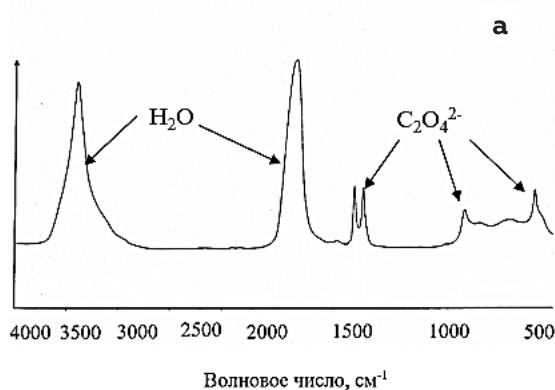


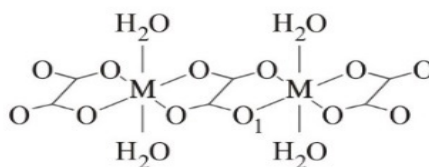
Figure 5 – Results of IR spectroscopy (a) and TG (b) of nickel oxalate

thermogravimetry (TG) data (Figure 5b). Two stages of mass loss are observed, accompanied by significant endoeffects at 235 and 380°C. They correspond to the cleavage of crystallohydrate water and the decomposition of oxalate to form a finely dispersed metallic phase and carbon dioxide. Calculations show that the composition of the products obtained under these conditions corresponds to the formula  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4-6].

According to the X-ray phase analysis data (Figure 6a), the resulting precipitate is nickel oxalate dihydrate. Based on the position and intensity at the half-width of the diffraction peaks, the size of the crystallites was calculated according to the Debye-Scherrer formula, the size of the coherent scattering region, which turned out to be 36 nm. At the same time, according to electron microscopy data (Figure 6b), nickel oxalate precipitate consists of cubic particles of a much larger size - 200-400 nm. The differences in size are probably due to the fact that small particles of the sample are

combined into large aggregates, which are observed in a scanning microscope, while small particles are not visible on the scale presented. It is also necessary to take into account that when determining the particle size from X-ray data, errors are possible related both to the equipment used (instrumental broadening of peaks, accuracy of alignment) and to the properties of the material itself, for example, defects in the crystal lattice also lead to broadening of X-ray peaks.

Based on the data obtained, the structural formula of the ion exchange synthesis product from nitrate solutions was proposed:



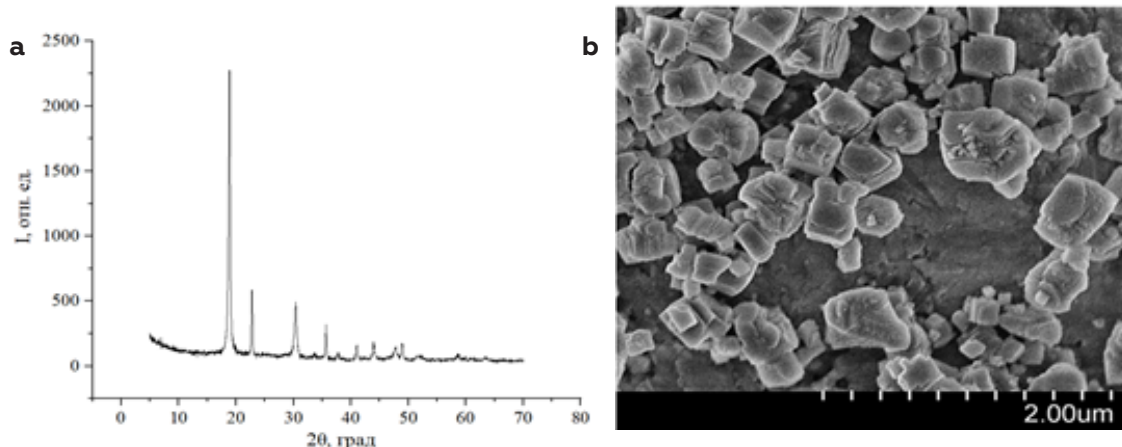


Figure 6 – X-ray phase analysis (a) and micrograph (SEM) (b) nickel oxalate precipitate

### Conclusion

1 The influence of the nature of the eluent ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{NaOH}$ ) on the degree of nickel elution from KU-2-8 cation-exchange resin in the form of a solid product has been studied. The best of the eluents is oxalic acid (the degree of elution in one stage is 100%). When using  $\text{NaOH}$ , a dense layer of surface sediment forms on the surface of cation-exchange resin grains, preventing the elution process. In the case of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  application, the process is complicated by complexation in solution.

2 When using  $\text{NaHCO}_3$  as an eluent, the effect of the number of stages on the degree of elution was investigated. It is possible to

increase the degree of elution from 70 to 84% by introducing stages 2 and 3.

3 The composition and structure of the obtained products were investigated by XRD, IR spectroscopy, thermal analysis and SEM. It is shown that when  $\text{NaHCO}_3$  is used, the basic nickel carbonate is formed, and when oxalic acid is used,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is formed with the structure of orthorhombic modification of oxalate.

### List of literature

- 1 Saikova, S. V., Pashkov G.L., Panteleeva M.V. Reaction-ion exchange processes of extraction of non-ferrous metals and synthesis of dispersed materials: Monograph. Krasnoyarsk: SFU. 2018. 198 p.
- 2 Tulenkov, I. P., Kazantsev E.I. Investigation of nickel sorption from sulfuric acid solutions by amino hydrazine ion-exchange resin // *Izv. vuzov. Tsv. metallurgy*. 1978. No. 1. pp. 46-49.
- 3 Deabate, S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis / S. Deabate, F. Fourgeout, F. Henn // *J. Power Sources*. - 2000. - Vol. 87, - № 1-2. - P. 125-136.
- 4 Pashkov, G.L. Anion-exchange synthesis of cobalt (II) oxalate using anionite in  $\text{C}_2\text{O}_4$  form / G.L. Pashkov, S.V. Saikova, M.V. Panteleeva // *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry* - 2009. - No. 2. - pp. 150-155.
- 5 Nakamoto, K. IR spectra and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds: Trans. from English M.: Mir, 1991. 536 p.
- 6 Begun, G. M. Vibrational spectra of aqueous oxalate ion / G.M. Begun, W.H. Fletcher // *Spectrochimica Acta* - 1963 - Vol.19. - P. 1343-1349.

# ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ЭЛЮИРОВАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ КАТИОНИТА КУ-2-8 С ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА

*Кроликов А.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В.*

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Метод ионного обмена находит широкое применение в промышленности и быту для очистки сточных вод, умягчения воды, извлечения ионов из разбавленных растворов и др. Этому способствуют такие преимущества метода, как высокое извлечение ионов из раствора, простое аппаратное оформление процесса, небольшая металлоемкость, высокая надежность метода. К недостаткам метода можно отнести сложность образующихся после элюирования растворов и необходимость выделения из них металлов различными способами – электролизом, цементацией, гидролизом и др.

Развитие и совершенствование ионообменной технологии идут по двум взаимосвязанным и дополняющим друг друга направлениям, путем использования наиболее высококачественных и перспективных на данный момент марок ионообменных смол и путем применения наиболее передовых технологий.

Цель работы - разработка метода одностадийного элюирования ионов металлов из катионита КУ-2-8 с образованием твердого продукта.

Для реализации этой цели решались следующие задачи: получение Ni-формы катионита КУ-2-8; подбор эффективного элюента, обеспечивающего образование твердого металлсодержащего продукта; анализ полученных осадков методами РФА, ИК-спектроскопии, термического анализа и СЭМ.

В качестве ионита был использован сильноокислотный катионит КУ-2-8 (ТУ 6-07-493-95) содержащий в качестве ионогенных групп – сульфогруппы. Полимерная матрица

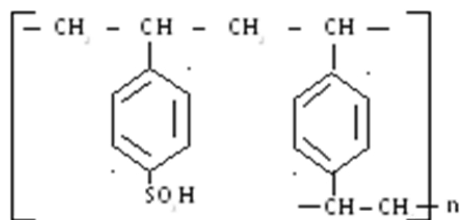


Рисунок 1– Структурная формула элементарного звена катионита КУ-2-8

– сополимер стирола с ДВБ гелевой структурой. Структурная формула элементарного звена катионита представлена на рисунке 1.

Для получения Ni-формы катионита пробу отмытого катионита в виде водной суспензии переносили в колонку и через катионит пропускали раствор  $Ni(NO_3)_2$ . Фильтрат собирали в колбу и определяли в нём содержание ионов металла методом прямого комплексонометрического титрования. Процесс насыщения катионита КУ-2-8 ионами металла заканчивали тогда, когда концентрация ионов металла в фильтрате и в исходном растворе становилась одинаковой [1,2].

Для осуществления элюирования навеску Ni-формы ионита выдерживали с избытком элюента (т.ж =1:20) при встряхивании на лабораторном шейкере (150 об/мин) при комнатной температуре. По истечении определенного времени (30 мин) фазы осадка и ионита разделяли методом центрифугирования и отправляли на анализ. В качестве элюентов были исследованы 1М растворы  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$ ,  $H_2C_2O_4$  и  $NaOH$ . Для определения остаточного содержания металла в катионите после элюирования его обрабатывали 1М  $HCl$  и определяли ионы металла в растворе титрованием [1].

На рисунке 2а представлена гистограмма влияния природы элюента на степень элюирования никеля. Как видно из рисунка, наибольшая степень элюирования за одну стадию - около 100 %, наблюдалась при использовании щавелевой кислоты. При использовании карбоната и гидрокарбоната натрия степень элюирования за 1 стадию составляет 75% и 70% соответственно. Наименьшая степень элюирования наблюдалась при использовании в качестве элюентов 1М  $NH_4HCO_3$  и 1М  $NaOH$ .

В случае использования 1М  $NH_4HCO_3$  образование осадка не произошло, но наблюдалось посинение раствора, что свидетельствует об образовании при элюировании растворимого аммиачного комплекса никеля. При использовании 1М  $NaOH$  на поверхности зерна ионита наблюдалось образование плотного осадка, адгезионные свойства ко-

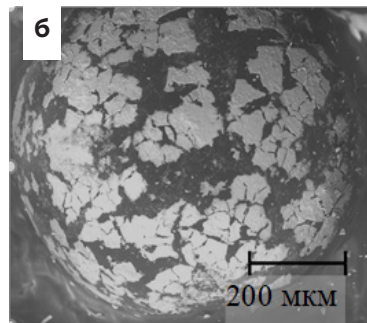
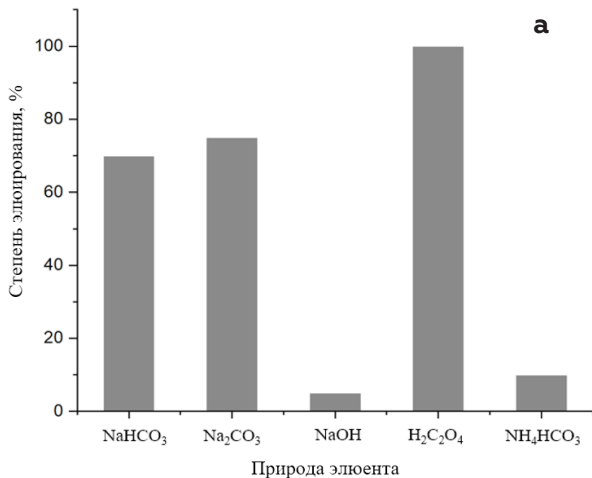


Рисунок 2 – Влияние природы элюента на степень элюирования (а) и микрофотография осадка на поверхности зерна ионита (б)



Рисунок 3 - Схема многостадийного элюирования

того, препятствовали его отслаиванию от зерна катионита (рисунок 2б).

Были проведены попытки отделения осадка нагреванием и обработкой ультразвуком. Катионит с осадком заливали 1М NaOH, нагревали до 60°C в течение 1 час при перемешивании. Аналогичные попытки отслаивания осадка были проведены с использованием ультразвуковой ванны в течение 1 часа. Отслаивание осадка не наблюдали, что свидетельствует о неэффективности данных методов.

Исследование влияния числа стадий на степень элюирования проводили по схеме, представленной на рисунке 3, на примере гидрокарбоната натрия, который за одну стадию обеспечил степень элюирования 70%.

Полученные данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют, что удалось повысить степень элюирования за счёт введения 2 и 3 стадии до 84 %

С целью идентификации продуктов синтеза был проведен ряд анализов осадков, полученных из растворов нитрата никеля, с использованием в качестве элюента щавелевой кислоты и гидрокарбоната натрия.

В соответствии с данными РФА, осадки основного карбоната никеля, являются аморфным (рисунок 4а), поэтому для их идентификации использовали метод ИК-спектроскопии (рисунок 4б).

**Таблица 1 – Результаты многостадийного элюирования ионов никеля из катионита 1М NaHCO<sub>3</sub>**

№	Degree of elution
1	70 %
2	10 %
3	4 %
Amount for 3 stages	84%

ИК-спектр основного карбоната никеля содержит довольно широкую полосу поглощения при 3490 см<sup>-1</sup>, относящуюся к валентным колебаниям гидроксильных групп. Уширение данного максимума происходит при уменьшении размера кристаллитов, а также при образовании водородных связей OH-групп с молекулами воды - полосы поглощения при 1627 см<sup>-1</sup>. Карбонат-ионы, расположенным между гидроксидными слоями, соответствуют максимумы поглощения при 1462, 1065, 830 и 735 см<sup>-1</sup>.

На основании полученных результатов установлено, что осадок представляет собой основной карбонат никеля состава Ni(OH)<sub>2-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>nH<sub>2</sub>O [3].

На ИК-спектрах оксалата (рисунок 5а) наблюдается шесть полос поглощения



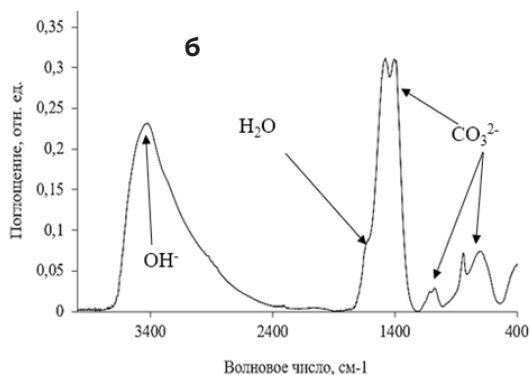
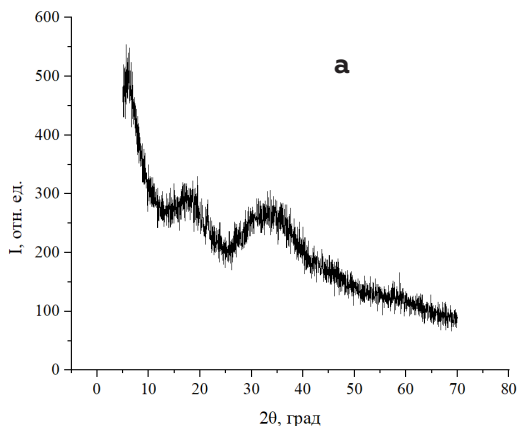


Рисунок 4 – РФА (а) и ИК-спектроскопии (б) основного карбоната никеля

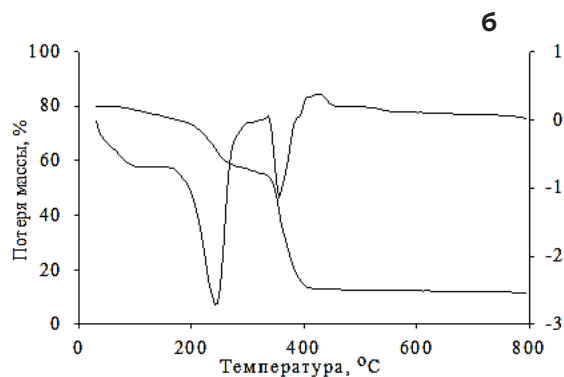
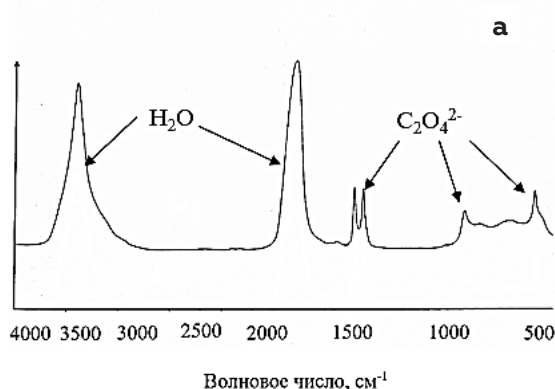


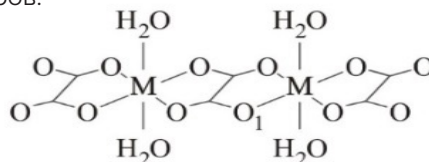
Рисунок 5 – Результаты ИК –спектроскопии (а) и ТГ (б) оксалата никеля

(ПП): ПП при  $3399,53 \text{ см}^{-1}$  и  $1639,23 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниями координационной воды, остальные характерны для оксалат-группы. Этот же вывод следует из данных термогравиметрии (ТГ) (рисунок 5б). Наблюдаются две ступени потери массы, сопровождающиеся значительными эндоэффектами при  $235$  и  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Они соответствуют отщеплению кристаллогидратной воды и разложению оксалата с образованием мелкодисперсной металлической фазы и углекислого газа. Расчеты показывают соответствие состава полученных в этих условиях продуктов формуле  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4-6].

Согласно данным РФА (рисунок 4а), полученный осадок представляет собой дигидрат оксалата никеля. На основе положения и интенсивности на полуширине дифракционных пиков размер кристаллитов по формуле Дебая-Шеррера рассчитали размер области когерентного рассеяния, который оказался равен  $36 \text{ нм}$ . В то же время, по данным электронной микроскопии, (рисунок 5б), осадок оксалата никеля состоит из частиц кубической  $320$

формы гораздо большего размера -  $200-400 \text{ нм}$ . Отличия в размерах связаны, вероятно, с тем, что мелкие частицы образца объединены в крупные агрегаты, которые и наблюдаются в сканирующий микроскоп, при этом мелкие частицы в представленном масштабе не видны. Также необходимо учитывать, что при определении размера частиц по рентгенографическим данным возможны погрешности, связанные как с используемым оборудованием (инструментальное уширение пиков, точность юстировки), так и со свойствами самого материала, например, дефекты кристаллической решетки тоже приводят к уширению рентгеновских пиков.

На основании полученных данных была предложена структурная формула продукта ионообменного синтеза из нитратных растворов:



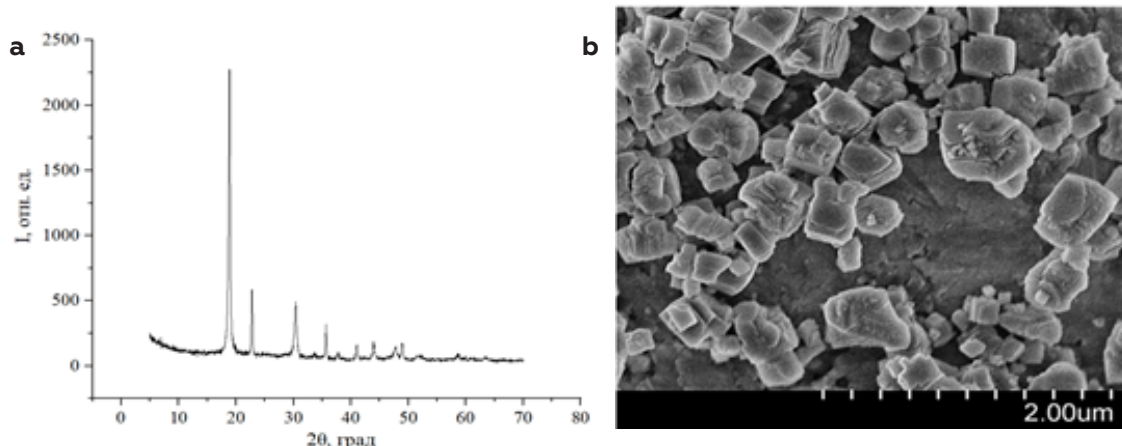


Рисунок 6 –РФА (а) и микрофотография (СЭМ) (б) осадка оксалата никеля

### Вывод

1. Изучено влияние природы элюента ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{NaOH}$ ) на степень элюирования никеля из катионита КУ-2-8 в форме твёрдого продукта. Лучшим из элюентов является щавелевая кислота (степень элюирования за 1 стадию  $\approx 100\%$ ). При использовании  $\text{NaOH}$  на поверхности зерен катионита образуется плотный слой поверхностного осадка, препятствующий протеканию элюирования. В случае применения  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  процесс осложняется комплексообразованием в растворе.
2. При использовании в качестве элюента  $\text{NaHCO}_3$  было исследовано влияние количества стадий на степень элюирования. Повысить степень элюирования с 70 до 84 % можно за счёт введения 2 и 3 стадии.
3. Состав и структура полученных продуктов исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии, термического анализа и СЭМ. Показано, что при использовании  $\text{NaHCO}_3$  формируется основной карбонат никеля, а при действии щавелевой кислоты -  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  со структурой орторомбической модификации оксалата.

### Список литературы

- 1 Сайкова, С. В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов: Монография. Красноярск: СФУ. 2018. 198 с.
- 2 Туленков, И. П., Казанцев Е.И. Исследование сорбции никеля из серноокислых растворов аминогидразинным ионитом // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1978. № 1. С. 46-49.
- 3 Deabate, S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis / S. Deabate, F. Fourgeout, F. Henn // J. Power Sources. - 2000. - Vol. 87, - № 1-2. - P. 125-136.
- 4 Пашков, Г.Л. Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в  $\text{C}_2\text{O}_4$  – форме / Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия - 2009. - №2. - С. 150-155.
- 5 Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 6 Begun, G. M. Vibrational spectra of aqueous oxalate ion / G.M. Begun, W.H. Fletcher // Spectrochimica Acta - 1963 - Vol.19. - P. 1343-1349.

# INVOLVEMENT OF THE LIQUID PHASE OF TAILS IN THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF INTENSIVE CYANISATION AND SORPTION LEACHING

*Astapchik S.V.<sup>1</sup>, Klimantsev V.S.<sup>1</sup>, Kashirin D.M.<sup>1</sup>, Kovalev S.V.<sup>1</sup>, Malashonok A.P.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Polyus Krasnoyarsk Research Center (Polyus Krasnoyarsk JSC), Krasnoyarsk, Russian Federation

One of the key challenges that existing hydromet circuits face is the reduction of the liquid phase portion discharged into tailings storage facilities (TSF) as part of final tailings. This issue can be resolved by adding TSF reclaim water into the process of carbon-in-leach (CIL). This approach to water circulation addresses several issues, such as the reduction of water intake from natural sources, extension of the TSF life and the reduction of reagent consumption both in the main process and for tailings neutralization.

The key problem of such an approach is the unfavorable chemical composition of the TSF liquid phase that affects CIL parameters. This was demonstrated by a 2021 test held at the Verninskoye mill, which revealed that the liquid phase contained chloride ions, free chlorine, iron ions and rhodanide ions (the chemical composition is reported in Table 1).

The subject of the test was to analyze how the partial replacement of the liquid phase of the initial CIL feed with liquid phase from the neutralized tailings from CIL TSF impacts the process.

The test results revealed that the introduction of up to 40% of liquid phase from the TSF into the process had no adverse impact on the properties of the product processing.

In particular, laboratory test results showed that gold recovery at the CIL circuit amounted to 85.7% when using clean water and not less than 85.6% when using liquid phase from the TSF (if the portion is not more than 40%). The CIL conditions of the tests were in line with the actual characteristics of current hydromet processing at the Verninskoye mill.

When the portion of the liquid phase from the TSF in the CIL feed slurry was increased up to 60–100%, this led to a 3–4% reduction in recovery.

The hydromet circuit of the Verninskoye mill was sampled node by node, and the test of these samples indicated that with the successful implementation of the proposed approach of replacing 40% of the CIL liquid phase preceded by feed deep thickening and dilution with reclaim water, the intake of clean water will be reduced by 6–7 m<sup>3</sup>/h or 50–60 km<sup>3</sup>/year.

**Table 1 – Chemical composition of the liquid phase from the CIL tailings section of the Verninskoye mill TSF**

pH	Cl <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	Residual chlorine, free chlorine mg/dm <sup>3</sup>	Fe total mg/dm <sup>3</sup>	SCN <sup>-</sup> , mg/ dm <sup>3</sup>	CN <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup> (total)
10.0-10.5	1,000-6,000	< 20.0	>10.00	< 70.0	<1.00

# ВОВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ХВОСТОХРАНИЛИЩ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИНТЕНСИВНОГО ЦИАНИРОВАНИЯ И СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Астапчик С.В.<sup>1</sup>, Климанцев В.С.<sup>1</sup>, Каширин Д.М.<sup>1</sup>, Ковалев С.В.<sup>1</sup>, Малашинок А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск» (АО «Полюс Красноярск»),  
г. Красноярск, РФ

Одной из важнейших задач, постоянно требующих решения на действующих гидрометаллургических производствах, является снижение объёмов жидкой фазы, направляемой в хвостохранилище вместе с отвальными хвостами. Решить данную задачу можно путем вовлечения оборотной воды хвостохранилища в технологический процесс сорбционного выщелачивания. Такой подход к водообороту решает сразу несколько задач – снижение потребления чистой воды из природных источников, увеличение ресурса хвостохранилища, снижение расхода реагентов как на основной технологический процесс, так и на обезвреживание хвостов.

Основной проблемой, возникающей при реализации такого подхода, является неблагоприятный химический состав жидкой фазы хвостохранилища, влияющий на показатели сорбционного выщелачивания. Так, исследования, выполненные в 2021 г на ЗИФ Вернинская показали наличие в жидкой фазе таких примесей как хлорид-ионы, свободный хлор, ионы железа, роданид-ионы, химический состав которой представлен в таблице 1.

В ходе исследований определено влияние частичной замены жидкой фазы исходного питания сорбционного выщелачивания на жидкую фазу обезвреженных хвостов сорбции хвостохранилища.

Установлено, что вовлечение жидкой фазы хвостохранилища в технологический процесс в количестве до 40 % не приводит к снижению технологических показателей гидрометаллургической переработки продуктов обогащения.

Так, по данным лабораторных исследований извлечение золота на участке сорбционного выщелачивания составило 85,7 % при использовании чистой воды, и не менее 85,6 % при использовании жидкой фазы хвостохранилища в соотношении не более 40%. При этом условия выщелачивания соответствовали фактическим показателям текущей переработки ГМО ЗИФ Вернинская.

Дальнейшее увеличение доли жидкой фазы хвостохранилища в пульпе питания сорбции до 60–100 % приводило к снижению операционного извлечения на 3–4 %.

Выполненное поузловое опробование участка гидрометаллургической переработки ВЗИФ было установлено в случае успешной реализации предложенной схемы замена 40 % объема жидкой фазы на сорбции путем предварительного глубокого сгущения питания сорбции и его дальнейшего разбавления оборотной водой позволит сократить расход чистой воды на 6-7 м<sup>3</sup>/ч или 50-60 тыс. м<sup>3</sup>/год.

**Таблица 1 – Химический состав жидкой фазы отсека хвостов сорбции хвостохранилища ЗИФ Вернинское**

pH	Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Хлор остаточный, свободный мг/дм <sup>3</sup>	Fe общ мг/дм <sup>3</sup>	SCN <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	CN <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> (общий)
10,0-10,5	1000-6000	< 20,0	>10,00	< 70,0	<1,00

# COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME PROPERTIES OF CASTINGS FROM CAST IRON GRADE 330×17L OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

*Jumaev Akhmadjon<sup>1</sup>, Mansurov Yulbarskhon<sup>1</sup>, Kulikov Vitaliy<sup>2</sup>, Kvon Svetlana<sup>2</sup>, Akhmedov Khasan<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Navoi State Mining and Technological University (Uzbekistan)

<sup>2</sup>Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov (Kazakhstan)

High-chromium cast iron of the 330×17L brand is widely used for the manufacture of parts of mining and processing equipment operating under conditions of intense abrasive wear (feeding discs, substrates, plates of crushers, etc.). Castings made of this cast iron demonstrate sufficiently high hardness and wear resistance during operation. The chemical composition of cast iron is given in Table 1.

The main method of manufacturing castings from this alloy, both at the enterprises of Uzbekistan and at the enterprises of Kazakhstan, is the method of casting into sand-clay molds (PGF) or earthen molds. The

prevalence of this method is explained by the availability, cheapness and simplicity of manufacturing the mold. However, it should be noted that the castings obtained by this method are characterized by high porosity, liquation, gas friability, large grain, which reduces the quality of the finished product.

One of the methods of improving the quality of casting is to change the conditions of primary crystallization, which can be realized by replacing the PGF with a metal mold, i.e. by casting into a coquille. Coquille casting allows you to avoid many casting defects, improve the quality of the casting surface and obtain

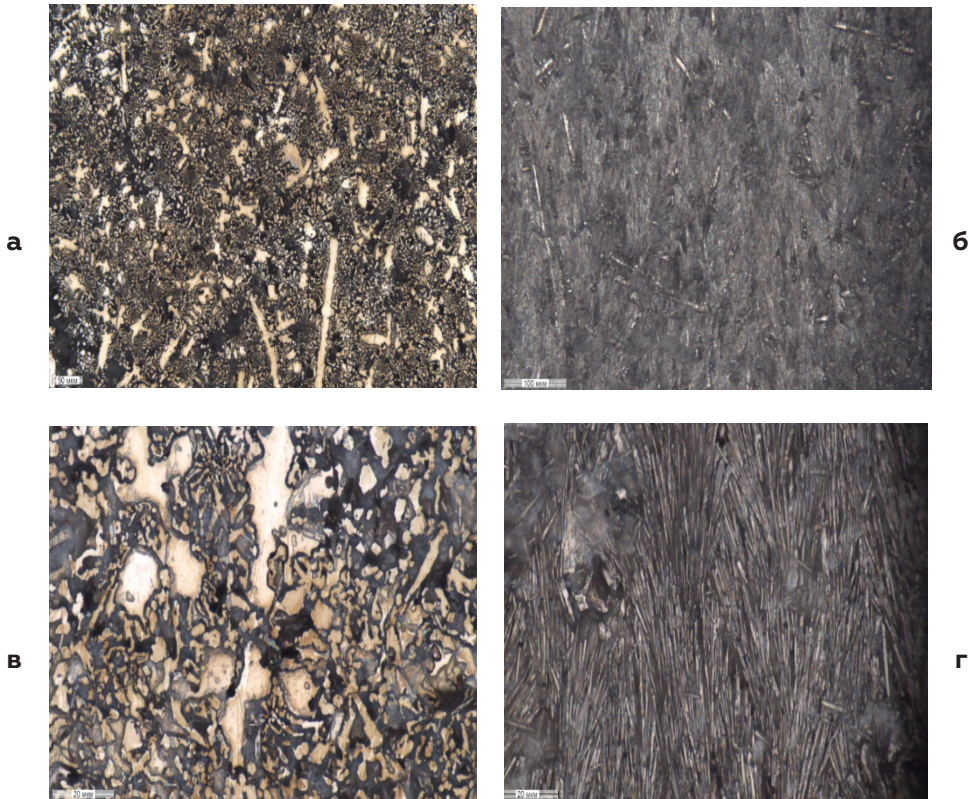


Рисунок 1 – Структура чугуна 330X17Л,  
а – литье в земляную форму ×200;  
в – литье в земляную форму ×1000;

б – литье в металлическую форму ×200;  
г – литье в металлическую форму ×1000.

**Table 1. - Composition of the investigated cast iron**

Cast iron grade	Content of chemical elements, % by weight							
	C	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	P	S
330X17Л	3,40	0,6	16,5	0,5	0,6	-	≤ 0,01	≤ 0,01

**Table 2. Hardness determination results**

Cast iron grade	330×17Л	330×17Л
	(casting into earthen molds)	(casting into metal molds)
Hardness on the surface in the cast state HRC	46-47	58-62
Hardness in the core in the cast state HRC	43-44	54-55

a finer-grained structure, which will favorably affect the mechanical properties. The cost of such castings is certainly higher compared to casting in PGF, but the increase in cost is justified by an increase in the service life. For experimental proof of this statement, the following experiments were carried out with the aim of subsequent replacement of casting in PGF with casting in coquille.

Cast iron of the 330×17L grade, smelted in the laboratory induction furnace ICHT-2,5, was poured into PGF and into a coquille.

The casting temperature was 1380C, which was chosen based on casting practice and in order to reduce the volume of complete casting shrinkage.

The cooling rate of the alloys during casting into the ground was 100 °/minute, when casting into a coquille – 235 °/minute. Hardness was determined on a TK-2M hardness tester, the structure of the samples was studied on an OLYMPUS BX53 microscope at magnifications ×200, ×1000. The results of the studies are shown in Table 2 and Figure 1.

As can be seen from the data in Table 2, on the samples cast in coquille, there is an increase in hardness by 20-30% compared to the samples cast in earthen molds.

The analysis of the microstructures shown in Figure 1 showed that an increase in the cooling rate leads to the grinding of the structure as a whole, which leads to an increase in hardness.

The experiment confirmed that the replacement of PGF with a metal mold leads to a grinding of the structure and an increase in the hardness of the casting, which will have a positive effect on the service life

## Bibliography

- 1 A. A. Zhumaev, K.E. Baranovsky, Yu. N. Mansurov, H.I. Akhmedov. Results of the study of the structure of castings made of white wear-resistant cast iron. // *Ferrous metals*, № 2 (1082). 2022. – P.4 – 10.
- 2 Baranovsky K.E., Mansurov Yu.N., Zhumaev A.A., Ulugov G.D. Increasing the service life of the parts of the CEMKO KEV 96 crushers by accelerated cooling of castings / *Proceedings XV International Conference on Mining, Construction and Energy*. volume 1. – 2019, Minsk, BNTU – Pp. 72-75.
- 3 A. A. Zhumaev, Yu. N. Mansurov, J. J. Mamatkulov, K. S. Abdullaev. Phase transformations in iron-carbon alloys alloyed with rare earth and transition metals. // *Ferrous metals*, №11 (1067). 2020. – Pp.22-29.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНА МАРКИ 330×17Л, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.

*Жумаев А.А.<sup>1</sup>, Мансуров Ю.Н.<sup>1</sup>, Куликов В.Ю.<sup>2</sup>, Квон Св.С.<sup>2</sup>, Ахмедов Х.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Навийский государственный горный и технологический университет (Узбекистан)

<sup>2</sup>Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова (Казахстан)

Высокохромистый чугун марки 330×17Л широко применяется для изготовления деталей горно-обогатительного оборудования, работающих в условиях интенсивного абразивного износа (питающие диски, подложки, плиты дробилок и др.). Отливки, изготовленные из этого чугуна, демонстрируют достаточно высокие твердость и износостойкость в процессе эксплуатации [1,2]. Химический состав чугуна приведен в таблице 1.

Основным методом изготовления отливок из этого сплава, как на предприятиях Узбекистана, так и на предприятиях Казахстана является метод литья в песчано-глинистые формы (ПГФ) или земляные формы. Распространенность этого метода объясня-

ется доступностью, дешевизной и простотой изготовления литейной формы. Однако необходимо отметить, что отливки, полученные этим методом, характеризуются высокой пористостью, ликвацией, газовой рыхлостью, крупным зерном, что снижает качество готовой продукции.

Одним из методов повышения качества отливки является изменение условий первичной кристаллизации, что может быть реализовано, заменой ПГФ на металлическую форму, т.е. литьем в кокиль. Литье в кокиль позволяет избежать многих литейных дефектов, повысить качество поверхности отливки и получить более мелкозернистую структуру, что благоприятно скажется на механических

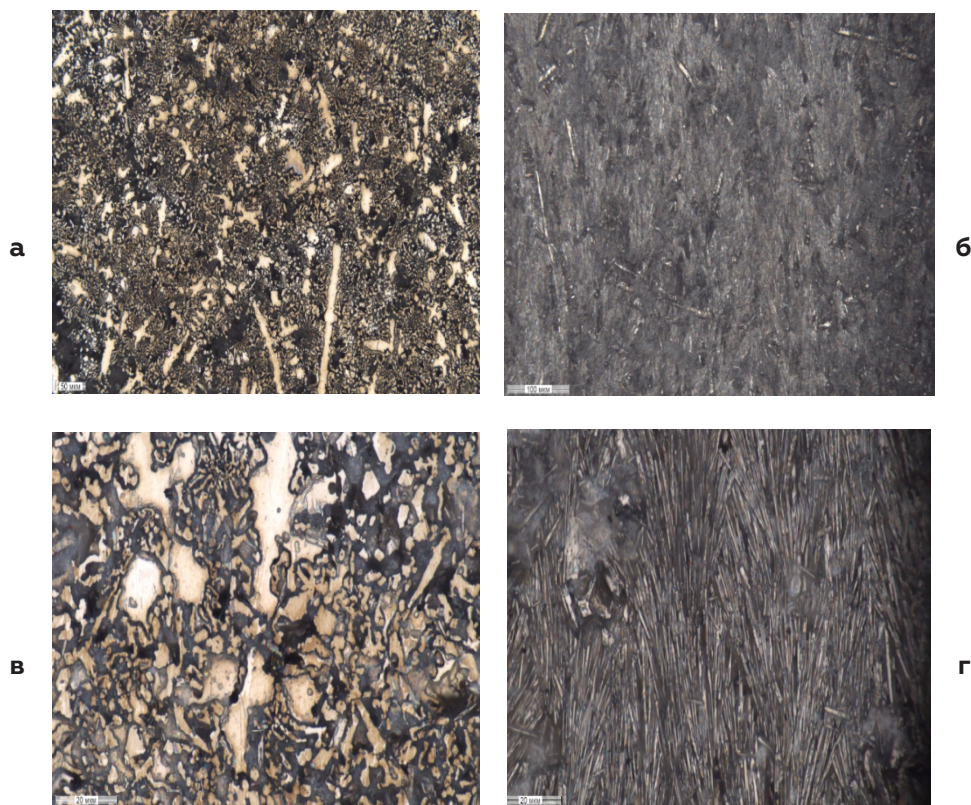


Рисунок 1 – Структура чугуна 330X17Л,  
а – литье в земляную форму ×200;  
в – литье в земляную форму ×1000;

б – литье в металлическую форму ×200;  
г – литье в металлическую форму ×1000.

**Таблица 1. Состав исследуемого чугуна**

Марка чугуна	Содержание химических элементов, % по массе							
	C	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	P	S
330×17Л	3,40	0,6	16,5	0,5	0,6	-	≤ 0,01	≤ 0,01

**Таблица 2. Результаты определения твердости**

Марка чугуна	330×17Л	330×17Л
	(литье в земляные формы)	(литье в металлические формы)
Твердость на поверхности в литом состоянии HRC	46-47	58-62
Твердость в сердцевине в литом состоянии HRC	43-44	54-55

свойствах. Себестоимость таких отливок безусловно выше по сравнению с литьем в ПГФ, но повышение себестоимости оправдывается увеличением срока эксплуатации. Для экспериментального доказательства этого утверждения с целью последующей замены литья в ПГФ на литье в кокиль были проведены следующие эксперименты.

Чугун марки 330×17Л, выплавленный в лабораторной индукционной печи ИЧТ-2,5, разливали в ПГФ и в кокиль.

Температура литья составила 1380 °С, которая выбрана на основании практики литья и с целью снижения объема полной литейной усадки [3].

Скорость охлаждения сплавов при литье в землю составила 100 °С/минуту, при литье в кокиль - 235 °С/минуту. Твердость определяли на твердомере ТК-2М, структуру образцов изучали на микроскопе марке OLYMPUS BX53 при увеличениях ×200, ×1000. Результаты исследований приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Как видно из данных таблицы 2 на образцах, отлитых в кокиль, наблюдается повышение твердости на 20–30% по сравнению с образцами, отлитыми в земляные формы.

Анализ микроструктур, приведенных на рисунке 1, показал, что увеличение скорости охлаждения приводит к измельчению структуры в целом, что и приводит к увеличению твердости.

Проведенный эксперимент подтвердил, что замена ПГФ на металлическую форму приводит к измельчению структуры и увеличению твердости отливки, что положительно скажется на сроке эксплуатации.

### Библиографический список

- 1 А. А. Жумаев, К.Э. Барановский, Ю. Н. Мансуров, Х.И. Ахмедов. **Результаты исследования структуры отливок из белых износостойких чугунов.** // Черные металлы, № 2 (1082). 2022. – С.4 – 10.
- 2 Барановский К.Э., Мансуров Ю.Н., Жумаев А.А., Улугов Г.Д. Повышение ресурса работы деталей центробежных дробилок «СЕМКО KEV 96» за счет ускоренного охлаждения отливок / Сборник трудов XV Международной конференции по проблемам горной промышленности, строительство и энергетики. Том 1. – 2019, Минск, БНТУ – С. 72-75.
- 3 А. А. Жумаев, Ю. Н. Мансуров, Дж. Дж. Маматкулов, К. С. Абдуллаев. Фазовые превращения в сплавах железа с углеродом, легированных редкоземельными и переходными металлами. // Черные металлы, № 11 (1067). 2020. – С.22 – 29.



# THE STUDIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY ANION-EXCHANGE CO-PRECIPIATION METHOD IN THE PRESENCE OF POLYSACCHARIDES

*Pavlikov A.Y.<sup>1</sup>, Saikova C.B.<sup>1</sup>, Nemkova D.I.<sup>1</sup>, Samoilo A.S.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Ferrites are popular magnetic materials that are widely used in electronics, as well as in medicine as a means of delivering drugs to the human body [1]. Existing methods for producing  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (solid-phase synthesis from initial oxides, sol-gel methods and chemical co-deposition method) have a number of disadvantages [2].

In this paper, an anion exchange deposition method is proposed for the synthesis of copper ferrite nanopowders [3], which provides a homogeneous product that does not contain impurities and does not require repeated washing and cleaning operations [4].

The process is based on ion exchange between the anions of the initial salts and the OH groups of the anion exchange resin. It proceeds in a heterogeneous anionite-solution system, where a new phase is formed at the phase interface – a precipitate consisting of jointly deposited metal hydroxides.

Previously, we [2, 5] obtained powders with  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  with particles of 100-200 nm in size. In order to reduce the particle size, solutions of polysaccharides (dextran and inulin), differing in molecular weight, were used in this work, which stabilize the system and prevent agglomeration of particles. It has been found that when using any type of polysaccharide, the bulk of metals precipitates as a separate precipitate phase,

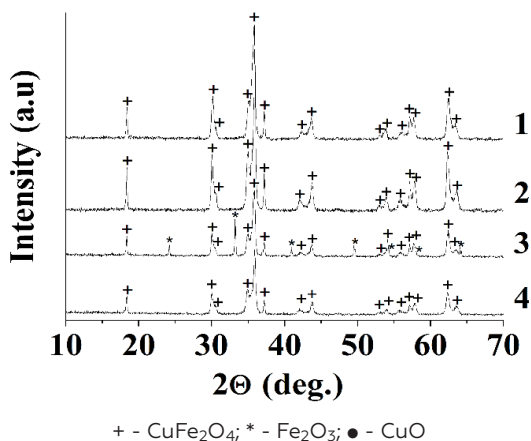


Figure 1 – X-ray diffraction patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders (1 - with dextran-40, 2 - with inulin, 3 - with dextran-70, 4 - without polysaccharides)

and the number of cations in the anionite and solution phase is insignificant.

According to X-ray phase analysis (XFA), the products obtained using dextran-40, inulin and without polysaccharides, after calcination, are pure phases of ferrites.

However, the particle size depends on the molar mass of the polysaccharide.

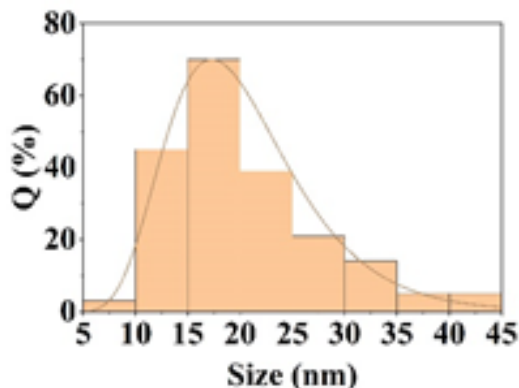
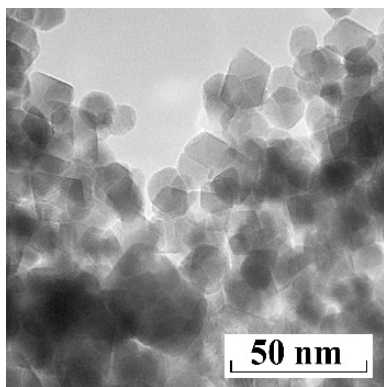


Figure 2 – Microphotographs and particle size distribution diagrams of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  particles obtained using dextran-40

Thus, the molar mass of the polysaccharide has a noticeable effect on the growth and agglomeration of copper ferrite precursor particles. It can be assumed that when using inulin, the stabilization of nanoparticles is not effective due to its low molecular weight, and in the case of dextran-70, the anion exchange deposition process is complicated by the higher viscosity of the solutions used, which, moreover, leads to particle flocculation.

The minimum size of nanoparticles was obtained using dextran with an average molecular weight of ~40,000 g/mol. In the process of synthesis, homogeneous nanopowders are formed, consisting of particles with a size of 10-20 nm (Figure 2).

## References

- 1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 371. P. 43–48.
- 2 Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2017. Т. 7, № 2. С. 137–144.
- 3 Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. *Журнал прикладной химии*. 2002.Т. 75, № 11. С. 1823–1825.
- 4 Белов К.П., Зайцева М.А. *Успехи физических наук*. 1958. Т. 66, № 1. С. 141–144.
- 5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. *Glass and Ceramics*. 2016. № 3. P. 107–110.

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСАХАРИДОВ

*Павликов А.Ю.<sup>1</sup>, Сайкова С.В.<sup>1</sup>, Немкова Д.И.<sup>1</sup>, Самойло А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Ферриты являются востребованными магнитными материалами, которые широко применяются в электронике, а также в медицине в качестве средства доставки лекарственных препаратов в организм человека [1]. Существующие методы получения  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и метод химического осаждения) имеют ряд недостатков [2].

В данной работе для синтеза нанопорошков феррита меди предлагается метод анионообменного осаждения [3], который обеспечивает получение однородного продукта, не содержащего примесей и не нуждающегося в многократных операциях промывки и очистки [4].

Процесс основан на ионном обмене между анионами исходных солей и OH-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды металлов.

Ранее нами [2, 5] были получены порошки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  с частицами размером 100–200 нм. С целью уменьшения размеров частиц в данной работе использованы растворы полисахаридов (декстран и инулин), отличающихся молекулярной массой, которые стабилизи-

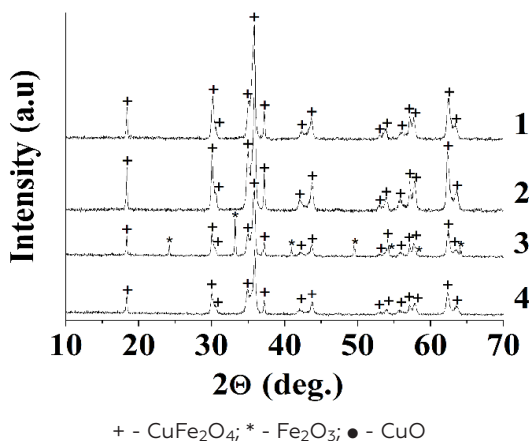


Рисунок 1 – Рентгенограммы частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (1 - с декстраном-40, 2 - с инулином, 3 - с декстраном-70, 4 - без полисахаридов)

руют систему и предотвращают агломерацию частиц. Установлено, что при использовании любого типа полисахарида основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита и раствора незначительно.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) продукты, полученные с использова-

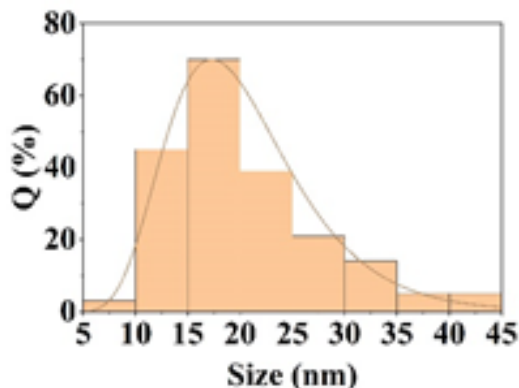
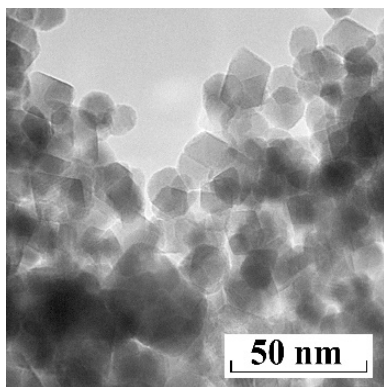


Рисунок 2 – Микрофотография и диаграмма распределения частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  по размерам, полученных с использованием декстрана-40

нием декстрана-40, инулина и без полисахаридов, после прокаливания, представляют собой чистые фазы ферритов.

Однако размер частиц зависит от молярной массы полисахарида. Таким образом, молярная масса полисахарида оказывает заметное влияние на рост и агрегацию частиц прекурсоров феррита меди. Можно предположить, что при использовании инулина стабилизация наночастиц не эффективна вследствие его низкой молекулярной массы, а в случае декстрана-70 процесс анионообменного осаждения осложнен более высокой

вязкостью использованных растворов, что, к тому же, приводит к флокуляции частиц.

Минимальный размер наночастиц получен при использовании декстрана со средней молекулярной массой ~40 000 г/моль. В процессе синтеза формируются однородные нанопорошки, состоящие из частиц с размером 10–20 нм (рисунок 2).

### Список литературы

- 1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 371. P. 43–48.
- 2 Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 2. С. 137–144.
- 3 Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1823–1825.
- 4 Белов К.П., Зайцева М.А. Успехи физических наук. 1958. Т. 66, № 1. С. 141–144.
- 5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Glass and Ceramics. 2016. № 3. P. 107–110.



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ | SIBERIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY



Институт химии  
и химической технологии  
СО РАН



ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

## Организаторы конференции

**Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН**

директор д.х.н., проф. РАН

*Таран Оксана Павловна*

**Институт цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет**

директор к.т.н., доцент

*Баранов Владимир Николаевич*

**Почетный председатель  
конференции**



академик РАН

*Холькин Анатолий Иванович*

**Председатели  
конференции**



д.т.н.

*Олейникова Наталья Васильевна*

aurumntc@gmail.com;  
NOleynikova@sfu-kras.ru  
+7 (902) 982-24-65



д.х.н.

*Кузьмин Владимир Иванович*

kuzmin@icct.ru;  
kuzmin\_vi@mail.ru  
+7 (391)205-19-27

**Ответственный  
секретарь конференции**



*Кокорина Алла Николаевна*

conference\_2022@inbox.ru

## **Организационный комитет**

Председатель *ОЛЕЙНИКОВА Наталья Васильевна*, д.т.н., проф. СФУ

*БЕЛОУСОВ Олег Владиславович*, д.х.н., проф. СФУ, ИХХТ СО РАН

*БОРИСОВ Роман Владимирович*, к.х.н., доцент СФУ, ИХХТ СО РАН

*БРАГИН Виктор Игоревич*, д.т.н., проф. СФУ, ИХХТ СО РАН

*САЙКОВА Светлана Васильевна*, д.х.н., проф. СФУ, ИХХТ СО РАН

*УСМАНОВА Наталья Фергатовна*, к.х.н., доцент СФУ, ИХХТ СО РАН

## **Программный комитет**

Председатель *КУЗЬМИН Владимир Иванович*, д.х.н. ИХХТ СО РАН

*БЕЛОУСОВА Наталья Викторовна*, д.х.н., проф. СФУ

*БЕЛЫЙ Александр Васильевич*, к.б.н. АО «Полюс»

*МИХАЙЛОВ Александр Геннадьевич*, д.т.н. ИХХТ СО РАН

*МИХЛИН Юрий Леонидович*, д.х.н., проф. ИХХТ СО РАН

*ЮХИН Юрий Михайлович*, д.т.н., проф. ИХТТМ СО РАН

Сборник докладов XV международной Конференции  
«Металлургия цветных, редких и благородных металлов»  
имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова  
подготовлен при финансовой поддержке  
Краевого фонда научной и научно-технической деятельности  
(Код заявки: 2022063008840).

Научное издание

# **МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Сборник докладов  
XV международной конференции  
имени члена-корреспондента РАН  
Геннадия Леонидовича  
ПАШКОВА**

**г. Красноярск, 6-8 сентября 2022 г.**

Доступ к сборнику – свободный.

Сборник содержится в едином файле PDF.

Дата выхода в свет 21.10.2022.  
Свободная цена. Заказ 2110/2022.

По вопросам приобретения и издания литературы обращаться по адресу:

Издательство «Научно-инновационный центр»  
ул. 9 Мая, 5/192, г. Красноярск, 660127 Россия  
тел. +7 (923) 358-10-20

Электронная почта: [monography@nkras.ru](mailto:monography@nkras.ru)  
Дополнительная информация на сайте: [www.nkras.ru](http://www.nkras.ru)

