XVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

имени
члена-корреспондента РАН
Геннадия Леонидовича
Пашкова

21-25 сентября 2026 г. | Красноярск

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
Институт цветных металлов

Институт химии и химической технологии СО РАН –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

XVIII Международная конференция
имени члена-корреспондента РАН
Геннадия Леонидовича
ПАШКОВА

Красноярск, 21-25 сентября 2026 г.

Сборник докладов

КРАСНОЯРСК – 2026

УДК 669.2.8
ББК 34.33
М54

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

Официальные рецензенты:
КУЗЬМИН Владимир Иванович, д-р хим. наук, ИХХТ СО РАН (металлургия)
ЧЕКУШИН Владимир Семенович, д-р техн. наук, ИЦМ СФУ (металлургия)
МИХАЙЛОВ Александр Геннадьевич, д-р техн. наук ИХХТ СО РАН (обогащение)

М54 **Металлургия цветных, редких и благородных металлов** [Электронный ресурс]: сборник докладов XVIII Международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (Красноярск, 21-25 сентября 2026 г.). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2026. – Систем. требования: IBM PC; Internet Explorer и др.; Acrobat Reader 3.0 или старше.

https://doi.org/10.12731/sfu.mnfrpm.2026
ISBN 978-5-907608-66-5

В сборнике докладов опубликованы материалы XVIII международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова. В материалах сборника докладов 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, ресурсо-энергосбережения. Докладчики представляют институты РАН, университеты и ВУЗы, промышленные предприятия и компании Российской Федерации, Таджикистана, Казахстана. Сборник предназначен для инженеров, технологов и менеджеров металлургической промышленности, специалистов в области охраны природы, профессорско-преподавательского состава ВУЗов, аспирантов и студентов старших курсов. В докладах сохранен авторский стиль. Авторы сохраняют свои авторские права на публикации, неся полную ответственность за их содержание.

Мероприятие подготовлено и проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 26-93-20010), Фонда Потанина (Стипендиальная программа, договор ГСГК-118/26 от 08.04.2026 г.), Компании Норникель, Журнала «Известия ВУЗов. Цветная металлургия», ООО «Легкие металлы»

ISBN 978-5-907608-66-5

© Коллектив авторов, 2026
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2026
© СФУ, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Итоги работы XVIII Международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича ПАШКОВА (21.09-25.09 2026 г.) **13**

ДОКЛАДЫ

РАЗДЕЛ I. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ 18

О НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИИ В АПТЕЙКЕ ПЕЧИ ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ И СПОСОБАХ КОНТРОЛЯ ЕЁ РОСТА
П.В. Малахов, П.Г. Паймушкин, Р.А. Пахомов, И.М. Дымов 18

ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОГО ЦИНКОВОГО ПРОДУКТА ИЗ ФИЛЬТРАТА СЕЛЕКТИВНОГО БИООКИСЛЕНИЯ КОЛЛЕКТИВНОГО Pb-Zn КОНЦЕНТРАТА
А.В. Белый, Н.В. Васюнина, К.Е. Дружинин, И.В. Дубова 27

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОКЕКА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА РЕАКЦИОННОЙ ПЛАВКОЙ
А.В. Белый, С.П. Бакшеев, К.Е. Дружинин, Н.В. Васюнина, И.В. Дубова 31

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА ИЗ СВИНЦА ВИСМУТИСТОГО
О.Д. Шеина, А.С. Даминов, Ю.М. Юхин 36

ПОЛУЧЕНИЕ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА – ВОСТРЕБОВАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
А.В. Обухова, П.Н. Кузнецов, В.А. Сафин, Л.И. Кузнецова, Е.С. Каменский, С.С. Косицына 41

ПРОБЛЕМЫ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ L-SX-EW
Н.Е. Якушев, Н.В. Сизикова 48

ОТВАЛЬНЫЕ ХВОСТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НАДЕЖДИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА ИМЕНИ Б.И. КОЛЕСНИКОВА КАК ИСТОЧНИК ПЕРСПЕКТИВНОГО СЫРЬЯ
П.Г. Паймушкин, А.С. Ростов, П.В. Малахов, Б.Ф. Фидаров 54

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
И.А. Дедюхин, В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов 61

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДА ПРИ СПЕКАНИИ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ
А.Е. Балабко, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, Д.В. Хлыстов 67

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
Н.Д. Ефимов, Т.Ю. Косицкая 72

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ С ПОПУТНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
М.В. Чекушин, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, Н.В. Марченко 78

КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ СЫРЬЯ ДЛЯ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
А.Д. Фекличев, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов, А.У. Назаров, И.В. Тен 86

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕДНЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ
В.Д. Хахалин, А.А. Комков, С.В. Быстров 92

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗЛОЖНИЦ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ШЛАМЫ ПОСЛЕ ОТЛИВКИ И ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ АНОДНОЙ МЕДИ
А.Д. Бородин 97

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТРИОКСИДА СУРЬМЫ
К.Л. Тимофеев, Р.С. Воинков, И.С. Коновалов, В.И. Загребалов, С.В. Костромин 106

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ СУЛЬФИДНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
О.С. Данилова, Р.А. Пахомов, И.М. Дымов 113

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОГИДРАТА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Н.А.Григорьева, И.Ю.Флейтлих, Т.А.Азекенов, Ю.П. Шлемов, С.А. Банникова 118

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЯМОЙ ПЛАВКИ УДОКАНСКОГО СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА НА ЧЕРНОВУЮ МЕДЬ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЕДНЕНИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ БОГАТЫХ ШЛАКОВ
А.В. Кузнецов, А.А. Комков, В.Д. Хахалин 124

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ
С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, М.Н. Лескив, М.А. Мулагалеева 130

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД КАЧКАНАРСКОГО ТИПА
П.А. Соколов, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов 135

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ (CFD) ДЛЯ ЗАДАЧ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
М.А. Луканина, В.А. Попов 142

ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД
М.В. Павлов, А.М. Жижаев 148

РАЗДЕЛ II. МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 153

АВТОКЛАВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ИРИДИЙ
Р.В. Борисов, О.В. Белоусов, А.А. Акименко 154

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КЕКА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ
Б.П. Куликов, И.В. Дубова, Н.В. Васюнина, А.С. Самойло, Т.Р. Гильманшина 159

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДМ В РАСТВОР ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПОДАЧИ КИСЛОТ И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА
К.Л. Тимофеев, Р.С. Воинков, Я.Д. Зелях, П.А. Клишина 164

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОГАРКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА СЕРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОЙ РУДЫ
А.В. Хасанов, И.В. Фоменко 171

ВСКРЫТИЕ ЗОЛОТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
Л.Б. Островская, Г.Н. Чурилов, В.И. Елесина, А.М. Жижаев 177

ВСКРЫТИЕ УПОРНОГО К ЦИАНИРОВАНИЮ ЗОЛОТА МЕТОДАМИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И АРСЕНАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА НА ПРИМЕРЕ РУД УЧАСТКА АНТИЯ БУЛАКСКОЙ ПЛОЩАДИ
Р.А. Марчук, А.В. Постолатьева, А.Н. Черепанов, А.Ю. Юг 182

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛУГИИНСКОЕ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА
С.Ю. Полежаев, Хасанов А.В., Фоменко И.В. 190

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ЦИАНИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
Е.А. Постников, И.В. Фоменко 196

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПИОНЕР С ДОБАВКОЙ ИЗВЕСТНЯКА: ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В.А. Кузас, М.В. Клементьев, Н.А. Кравченко 201

СОДЕРЖАНИЕ

БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СУРЬМЫ
А.Г. Булаев, А.В. Артыкова, В.С. Меламуд, А.В. Марданов 208

АНАЛИЗ ТИПОВ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД, И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ЕГО ПЕРЕРАБОТКЕ В МИРОВОЙ ПРАКТИКЕ
В.В. Щербинин, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова 214

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГОЛЬНОЙ СЕЧКИ С ЦЕЛЬЮ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА
М.О. Мозго, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова 225

ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЯМ И ТЕХНОЛОГИЯМ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД
Д.М. Каширин, А.С. Черкашин, Д.В. Игнатьев 232

ФАКТОРЫ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА
И.А. Проскурякова, С.С. Орлов, П.В. Бесшапошникова, А.А. Никитин 237

РАЗДЕЛ III. МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ 241

ВЫСОКОАМПЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РУСАЛ – 20 ЛЕТ ДИНАМИЧНОГО РАЗВИТИЯ
И.И. Пузанов 242

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ АНОДНОГО УЗЛА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОЖЖЕННЫМИ АНОДАМИ
М.М. Морозов 246

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ СЫННЫРИТА МАГНЕЗИТОМ
Д.П. Хомоксонова, А.Д. Будаева, И.Г. Антропова 249

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГИБРИДНЫМ ЭНДОГЕННЫМ АРМИРОВАНИЕМ
Д.В. Рева, Е.С. Прусов, В.Б. Деев 254

МЕТОД СИНТЕЗА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И БОРА
Г.Н. Чурилов, А.М. Жижаев, Н.С. Николаев, Г.А. Глущенко, В.И. Елесина 260

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ЗАЧИСТКИ СЛИТКОВ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ AL С ЦЕЛЬЮ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В.Г. Шевченко, М.Н. Бакланов, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, Н.А.Попов, М.В.Трубачев 268

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ Al-Ti
Н.А. Попов, Л.А. Акашев, В.Г. Шевченко 271

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛИТОВЫХ ШЛАМОВ АГК, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ
Л.Т. Кулему, В.А. Макаров, В.Г. Михеев, Э.А.Т. Ли 275

РАЗДЕЛ IV. МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 281

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ОБЗОР ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
Е.С. Кормес, Е.А. Шор, А.М. Шор 282

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В БЕДНЫХ ПРОДУКТАХ
И.С. Якушева 289

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ
М.А. Медков, Е.Э. Дмитриева, С.И. Иванников 293

ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РУБИДИЯ ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
А.А. Кухленко, М.С. Лобанов, А.С. Новоженов, А.П. Горохов 300

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИНИИ Nd/Sm И Pr/Nd С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА
С.В. Жуков, М.А. Афонин, Т.Б. Чистякова, А.В. Нечаев, Д.И. Семенков, Т.Н. Зайцева 305

ГЕРМАНИЙ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА КАК СТРАТЕГИЧЕСКИЙ РЕДКИЙ МЕТАЛЛ
З.Х. Гайбуллаева, Т.Х. Гадоев, Б.И. Асроров, Г.Х. Карамирзоева, Ф.М. Рахимов 310

ФТОРИРОВАННЫЕ ДИКЕТОНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ
М.А. Лутошкин 316

ЭКСТРАКЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЬ-АЛЮМО-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
В.В. Дюрягин, П.А. Солодовникова, С.В. Кириллов, Е.В. Кириллов, В.Н. Рычков 321

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
М.А. Найманбаев, Д.К. Айткулов, Г.К. Малдыбаев 327

ИНФИЛЬТРАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПИРИТНОГО МАССИВА В ПРИСУТСТВИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
А.М. Жижаев, А.Г. Михайлов 334

РАЗДЕЛ V. ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ 339

О НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПРИРОДНОГО ВАЛЛЕРИИТА
Р.В. Борисов, М.Н. Лихацкий, О.Н. Суворова, А.Г. Михайлов, А.М. Жижаев, А.А. Карчаров, Д.В. Карпов, Н.П. Даций, Е.А. Бурдакова 340

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ ВИЗУАЛЬНЫЙ МОНИТОРИНГ МПСИ (МЕЛЬНИЦА ПОЛУСАМОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ): СОСТОЯНИЕ ФУТИРОВКИ, ДИНАМИКА ЗАГРУЗКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
А.В. Морозов 344

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБОГАЩЕНИИ РУД
А.А. Щетинин, А.И. Степаненко 351

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОЙ ЗАЩИТЫ ГОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ
А.И. Степаненко, С.М. Мальков, А.Г. Маликов, А.А. Голышев, И.Е. Витошкин, К.Э. Купер, В.М. Фомин 358

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СЕДИМЕНТАЦИИ
А.А. Соколова, А.В. Бауман 365

МЕТОДОЛОГИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СЕДИМЕНТАЦИИ
А.А. Соколова, А.В. Бауман 372

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»
О.И. Кулагина 378

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ И ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ
А.И. Юрьев, А.В. Артаева 386

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ВЫБОР ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ
И.В. Кунилова, А.А. Лавриненко, И.О. Крылов, Я.М. Шимкунас 393

СУХОЕ ОБОГАЩЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ XRT И VIS МЕТОДАМИ
В.И. Цветков 398

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ИЛЬМЕНИТА ИЗ ГЛИНИСТЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ
И.Ю. Мотовилов, Ж. Адилжан 404

ФОРМИРОВАНИЕ И АКТУАЛИЗАЦИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (НА ОСНОВЕ ЦИФРОВОЙ ПЛАТФОРМЫ)
Р.Г. Елизаров, В.С. Еманов 411

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С *d*-ЭЛЕМЕНТАМИ, ДЛЯ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД
А.А. Лавриненко, И.Н. Кузнецова, О.Г. Лусинян, Г.Ю. Гольберг, Д.Ю. Марченко, А.С. Корзинова 414

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ VI. ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ **419**

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ОРГАНОЗОЛИ СЕРЕБРА ДЛЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ
С.А. Воробьев*, *М.Ю. Флерко 420

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ δ-MNO_2
А.Е. Кроликов*, *Д.А. Берш*, *С.В. Сайкова 424

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЧАСТИЦ Zr-SBA-15: ОТ ВОЛОКОН К ПЛАСТИНКАМ И ГЛОБУЛАМ
С.А. Новикова*, *А.О. Еремина*, *Ю.Н. Зайцева*, *С.Д. Кирик*, *О.П. Таран 430

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ
А.А. Доровская*, *Т.Р. Гильманшина*, *И.В. Дубова*, *Е.А. Бурдакова*, *П.С. Дубинин*, *Д.Д., Малов*, *Д.В. Хлыстов*, *А.В. Фохт 438

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ PCP ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С АЛКИНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТОНОВ
С.А. Воронов*, *И.А. Остапенко*, *В.В. Верпекин*, *О.С. Чудин*, *Г.В. Бурмакина 444

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ФЕРРИТА СОСТАВА $ZN_{0,2}CO_{0,2}NI_{0,2}CU_{0,2}MG_{0,2}FE_2O_4$
Ю.П. Рязанцева*, *С.В. Сайкова*, *Д.И. Немкова 450

РАЗРАБОТКА АНИОНООБМЕННОГО МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА ЦИНКА $ZNAL_2O_4$
А.Ю. Павликов*, *Д.В. Карпов*, *С.В. Сайкова 456

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ Ag С АНТИБИОТИКАМИ ЦЕФАЛОСПОРИНОВОГО РЯДА
М.Ю. Флерко*, *С.А. Воробьев 462

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СМЕШАННОГО ФЕРРИТА $Ni_xCO_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0-1)
Э.Р. Лайпанова*, *Д.И. Немкова 467

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Yb, Er) ПРИ АНИОНООБМЕННОМ СИНТЕЗЕ: ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА
Е.А. Киршнева*, *С.В. Сайкова 471

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗМ АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ, ОБЛАДАЮЩИХ ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ
Ю.В. Антипова*, *Д.В. Карпов*, *С.В. Сайкова*, *Н.П. Фадеева*, *А.Ю. Павликов*, *Д.В. Хлыстов*, *М.А. Герасимова 477

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $NiFe_2O_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ИНДИГОКАРМИНА
М.Е. Федосенко*, *С.В. Сайкова*, *Д.И. Немкова 484

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВАЛЛЕРИИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОМ И КОБАЛЬТОМ
Н.П. Даций*, *Р.В. Борисов*, *М.Н. Лихацкий 487

МОНОЯДЕРНЫЕ PCP ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТОНОВ
А.А. Гузей*, *Н.Д. Кузин*, *Д.В. Зимонин*, *Г.В. Бурмакина 494

УКАЗАТЕЛЬ **499**

CONTENTS

Results of the XVIII International Conference "Metallurgy of Non-Ferrous, Rare and Noble Metals" named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady Leonidovich PASHKOV (September 21–25, 2026) **13**

REPORTS

SECTION I. METALLURGY OF NON-FERROUS METALS **18**

ACCRETION FORMATION IN THE UPTAKE OF A FLASH SMELTING FURNACE AND METHODS FOR CONTROLLING ITS GROWTH
P.V. Malakhov, P.G. Paymushkin, R.A. Pakhomov, I.M. Dymov 18

OBTAINING A ZINC PRODUCT FROM THE FILTRATES OF SELECTIVE BIOOXIDATION OF COLLECTIVE Pb-Zn CONCENTRATE
A.V. Belyi, N.V. Vasyunina, K.E. Druzhinin, I.V. Dubova 27

PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF BIOKEK WITH OBTAINING OF METALLIC LEADBY REACTION SMELTING
A.V. Belyi, S.P. Baksheev, K.E. Druzhinin, N.V. Vasyunina, I.V. Dubova 31

OBTAINING BISMUTH OXIDE FROM LEAD BISMUTHITE
O.D. Sheina, A.S. Daminov, Y.M. Yukhin 36

PRODUCTION OF NEEDLE COKE – A MATERIAL IN HIGH DEMAND FOR NON-FERROUS METALLURGY
A.V. Obukhova, P.N. Kuznetsov, V.A. Safin, L.I. Kuznetsova, E.S. Kamensky, S.S. Kositsyna 41

PROBLEMS RELATED TO THE NEGATIVE IMPACT OF IMPURITIES IN PREGNANT LEACH SOLUTIONS IN L-SX-EW TECHNOLOGY
N.E. Yakushev, N.V. Sizikova 48

HYDROMETALLURGICAL WASTE TAILINGS FROM THE NADEZHDA METALLURGICAL PLANT NAMED AFTER B.I. KOLESNIKOV AS A PROMISING RAW MATERIAL SOURCE
P.G. Paymushkin, A.S. Rostov, P.V. Malakhov, B.F. Fidarov 54

PRODUCTION OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF NON-FERROUS METALS DURING THE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF ELECTRODE MATERIALS FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES
I.A. Dedyukhin, V.N. Rychkov, E.V. Kirillov 61

DIRECT REDUCTION OF COPPER FROM SULFIDE DURING SINTERING WITH SODIUM HYDROXIDE: EXPERIMENTAL STUDY AND PROSPECTS FOR TECHNOLOGY DEVELOPMENT
A.E. Balabko, V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova, D.V. Khlistov 67

SOME PATTERNS IN THE AUTOCLAVE OXIDATION PROCESS OF SULFIDE LEAD CONCENTRATES
N.D. Efimov, T.Yu. Kositskaya 72

LOW-TEMPERATURE REDUCTION OF LEAD FROM COMPOUNDS OF VARIOUS COMPOSITIONS IN MOLTEN ALKALINE MEDIA, WITH SIMULTANEOUS CONCENTRATION OF NOBLE METALS
M.V. Chekushin, V.S. Chekushin, N.V. Oleynikova, N.V. Marchenko 78

COMPREHENSIVE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SHALE ASH TO PRODUCE RAW MATERIALS FOR FERROUS AND NON-FERROUS METALLURGY
A.D. Feklichev, A.V. Boyarintsev, S.I. Stepanov, A.U. Nazarov, I.V. Ten 86

STUDY OF THE DEPLETION PROCESS OF COPPER-NICKEL CONVERTER SLAGS BY ELEMENTAL SULFUR
V.D. Khakhalin, A.A. Komkov, S.V. Bystrov 92

STUDY OF THE MIGRATION OF COMPONENTS FROM ANODE COATINGS INTO ELECTROLYTE SLUDGE FOLLOWING CASTING AND ELECTROREFINING OF ANODE COPPER
A.D. Borodin 97

СОДЕРЖАНИЕ

EFFECT OF THE DE-SULFURIZATION DEGREE ON VARIOUS SYSTEM PARAMETERS IN THE PRODUCTION OF ANTIMONY TRIOXIDE
K.L. Timofeev, R.S. Voinkov, I.S. Konovalov, V.I. Zagrebalov, S.V. Kostromin 106

APPLICATION OF LOCAL ANALYSIS METHODS TO SULFIDE PRODUCTS FROM PYROMETALLURGICAL PRODUCTION
O.S. Danilova, R.A. Pakhomov, I.M. Dymov 113

PREPARATION OF MANGANESE SULFATE MONOHYDRATE FOR LITHIUM-ION BATTERIES
N.A. Grigorieva, I.Yu. Fleitlich, T.A. Azenekenov, Yu.P. Shlemov, S.A. Bannikova 118

STUDY OF THE DIRECT SMELTING PROCESSES OF UDOKAN SULFIDE CONCENTRATE TO PRODUCE BLUE COPPER AND THE SUBSEQUENT REDUCTION DEPLETION OF THE RESULTING RICH SLAGS
A.V. Kuznetsov, A.A. Komkov, V.D. Khakhalin 124

EXTRACTION SEPARATION OF DIFFERENT-CHARGED METAL CATIONS IN THE SYSTEMS CONTAINING DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID
S.N. Kalyakin, V.I. Kuzmin, N.V. Gudkova, M.N. Leskiv, M.A. Mulagaleeva 130

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF SULFURIC ACID TECHNOLOGY IN THE FIELD OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF KACHKANAR-TYPE ORE TAILINGS
P.A. Sokolov, A.V. Boyarintsev, S.I. Stepanov 135

APPLICATION OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS (CFD) METHODS TO PROBLEMS IN NON-FERROUS METALLURGY
M.A. Lukanina, V.A. Popov 142

EXTRACTION OF MANGANESE ALLOYS FROM SUBSTANDARD MANGANESE ORES
M.V. Pavlov, A.M. Zhizhaev 148

SECTION II. METALLURGY OF PRECIOUS METALS **153**

AUTOCLAVE DISSOLUTION OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS CONTAINING IRIDIUM
R.V. Borisov, O.V. Belousov, A.A. Akimenko 154

COMPREHENSIVE PROCESSING OF REFINING FILTER CAKE INTO COMMERCIAL PRODUCTS
B.P. Kulikov, I.V. Dubova, N.V. Vasyunina, A.S. Samoylo, T.R. Gilmanshina 159

COMPARATIVE EVALUATION OF GAS-PHASE COMPOSITION AND DM EXTRACTION INTO SOLUTION UNDER DIFFERENT SEQUENCES OF ACID AND GOLD-CONTAINING MATERIAL FEEDING
K.L. Timofeev, R.S. Voinkov, Ya.D. Zelyakh, P.A. Klishina 164

HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF OXIDATION ROASTING RESIDUES USING SULFUR DIOXIDE TO IMPROVE GOLD RECOVERY FROM REFRACTORY ORE
A.V. Khasanov, I.V. Fomenko 171

EXTRACTION OF GOLD FROM USED CARBON SORBENTS
L.B. Ostrovskaya, G.N. Churilov, V.I. Elesina, A.M. Zhizhaev 177

EXTRACTION OF CYANIDATION-RESISTANT GOLD USING OXIDATIVE AND ARSENIC-BASED ROASTING METHODS: THE CASE OF ORE FROM THE ANTIYA SECTION OF THE BULAKSKAYA AREA
R.A. Marchuk, A.V. Postolatyeva, A.N. Cherepanov, A.Yu. Yug 182

OXIDATIVE ROASTING OF A REFRACTORY GOLD SULFIDE FLOTATION CONCENTRATE OBTAINED FROM ORES AT THE LUGIINSKOE DEPOSIT: OPTIMIZATION OF PARAMETERS AND INCREASE IN GOLD RECOVERY
S.Yu. Polezhaev, A.V. Khasanov, I.V. Fomenko 190

EXTRACTION OF GOLD FROM CYANIDATION TAILINGS USING THE HIGH-TEMPERATURE ALKALINE LEACHING METHOD
E.A. Postnikov, I.V. Fomenko 196

SEMI-INDUSTRIAL TESTS OF THE AUTOCLAVE OXIDATION TECHNOLOGY FOR THE PIONEER DEPOSIT CONCENTRATE WITH THE ADDITION OF LIMESTONE: EVALUATION OF THE EFFECT OF OXIDATION INTENSITY ON PHASE TRANSITIONS
V.A. Kuzas, M.V. Klementyev, N.A. Kravchenko 201

BIOHYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SULFIDE GOLD-BEARING CONCENTRATE WITH A HIGH ANTIMONY CONTENT
A.G. Bulaev, A.V. Artykova, V.S. Melamud, A.V. Mardanov 208

ANALYSIS OF TYPES OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS PRODUCED DURING THE PROCESSING OF GOLD-CONTAINING ORE AND TECHNOLOGICAL APPROACHES TO ITS PROCESSING IN GLOBAL PRACTICE
V.V. Shcherbinin, V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova 214

ANALYSIS OF ACTIVATED CARBON FINES PROCESSING TECHNOLOGIES FOR ADDITIONAL GOLD RECOVERY
M.O. Mozgo, V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova 225

RESEARCH APPROACH AND PROCESSING TECHNOLOGIES FORGOLD-BEARING ORES
D.M. Kashirin, A.S. Cherkashin, D.V. Ignatiev 232

FOAMING FACTORS IN GOLD SORPTION LEACHING
I.A. Proskuryakova, S.S. Orlov, P.V. Besshaposhnikova, A.A. Nikitin 237

SECTION III. METALLURGY OF LIGHT METALS **241**

RUSAL'S HIGH-CURRENT TECHNOLOGIES – 20 YEARS OF DYNAMIC DEVELOPMENT
I.I. Puzanov 242

MAIN AREAS FOR IMPROVING THE DESIGN OF THE ANODE ASSEMBLY IN ELECTROLYZERS WITH PRE-FIRED ANODES
M.M. Morozov 246

THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF SYNNYRITE WITH MAGNESITE
D.P. Khomoksonova, A.D. Budaeva, I.G. Antropova 249

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CAST ALUMINUM-MATRIX COMPOSITE MATERIALS WITH HYBRID ENDOGENOUS REINFORCEMENT
D.V. Reva, E.S. Prusov, V.B. Deev 254

SYNTHESIS METHOD AND PROPERTIES OF ALUMINUM- AND BORON-BASED METAL-MATRIX COMPOSITES
G.N. Churilov, A.M. Zhizhaev, N.S. Nikolaev, G.A. Glushchenko, V.I. Elesina 260

STUDY OF DISPERSED PRODUCTS FROM THE GRINDING OF AL-BASED ALLOY INGS TO ADDRESS THE CHALLENGES OF THEIR USE IN THE PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS
V.G. Shevchenko, M.N. Baklanov, D.A. Eselevich, A.V. Konyukova, N.A. Popov, M.V. Trubachev 268

THERMAL OXIDATION OF Al-Ti ALLOYS
N.A. Popov, L.A. Akashev, V.G. Shevchenko 271

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND PHYSICAL PROPERTIES OF AGK WHITE SLUDGE, WHICH OPEN UP NEW POSSIBILITIES FOR ITS USE IN THE NATIONAL ECONOMY
L.T. Kulemu, V.A. Makarov, V.G. Mikheev, E.A.T. Li 275

SECTION IV. METALLURGY OF RARE AND RARE-EARTH METALS **281**

RARE-EARTH METAL COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS: A REVIEW OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH METHODS
E.S. Kormes, E.A. Shor, A.M. Shor 282

IMPROVING THE EFFICIENCY OF PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TUNGSTEN IN LOW-CONCENTRATION SAMPLES
I.S. Yakusheva 289

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN LOPARITE CONCENTRATE AND AMMONIUM SULFATE
M.A. Medkov, E.E. Dmitrieva, S.I. Ivannikov 293

ASSESSMENT OF THE TECHNICAL FEASIBILITY OF EXTRACTING RUBIDIUM FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS
A.A. Kukhlenko, M.S. Lobanov, A.S. Novozhenov, A.P. Gorokhov 300

СОДЕРЖАНИЕ

TECHNOLOGICAL FEATURES OF THE EXTRACTION SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS ALONG THE ND/SM AND PR/ND LINES USING TRIBUTYL PHOSPHATE
S.V. Zhukov, M.A. Afonin, T.B. Chistyakova, A.V. Nechaev, D.I. Semenkov, T.N. Zaitseva 305

GERMANIUM IN TAJIKISTAN'S COAL DEPOSITS AS A STRATEGIC RARE METAL
Z.H. Gaybullaeva, T.H. Gadoev, B.I. Asrorov, G.H. Karamirzoeva, F.M. Rakhimov 310

FLUORINATED DIKETONES AS PROMISING REAGENTS FOR THE SELECTIVE EXTRACTION AND DETECTION OF RARE-EARTH METALS IN SOLUTION
M.A. Lutoshkin 316

EXTRACTION OF MOLYBDENUM FROM MODEL SOLUTIONS OF PROCESSING NICKEL-ALUMINUM-MOLYBDENUM CATALYSTS
V.V. Dyuryagin, P.A. Solodovnikova, S.V. Kirillov, E.V. Kirillov, V.N. Rychkov 321

COMPREHENSIVE PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM WITH RARE-EARTH ELEMENT EXTRACTION
M.A. Naimanbayev, D.K. Aitkulov, G.K. Maldybayev 327

INFILTRATION OF RARE-EARTH METALS FROM A PYRITE MASSIF IN THE PRESENCE OF OXALIC ACID
A.M. Zhizhaev, A.G. Mikhailov 334

SECTION V. MINERAL PROCESSING **339**

SOME CHARACTERISTICS OF NATURAL VALLERIITE
R.V. Borisov, M.N. Likhatski, O.N. Suvorova, A.G. Mikhailov, A.M. Zhizhaev, A.A. Karacharov, D.V. Karpov, N.P. Datsiy, E.A. Burdakova 340

INTELLIGENT VISUAL MONITORING OF A SEMI-AUTOGENOUS GRINDER (SAG MILL): LINER CONDITION, FEED DYNAMICS, AND GRINDING EFFICIENCY
A.V. Morozov 344

IMPORT SUBSTITUTION AND NEW TECHNOLOGIES IN ORE CONCENTRATION
A.A. Shchetinin, A.I. Stepanenko 351

INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR WEAR-RESISTANT PROTECTION OF MINING EQUIPMENT
A.I. Stepanenko, S.M. Malkov, A.G. Malikov, A.A. Golyshev, I.E. Vitoshkin, K.E. Kuper, V.M. Fomin 358

THEORY AND PRACTICE OF PHYSICAL MODELING OF THE SEDIMENTATION PROCESS
A.A. Sokolova, A.V. Bauman 365

METHODOLOGY FOR OPTIMIZING THE SEDIMENTATION PROCESS
A.A. Sokolova, A.V. Bauman 372

MINERALOGICAL STUDIES OF CONCENTRATES FROM THE CONCENTRATION PLANT OF JSC "KOLSKAYA GMK"
O.I. Kulagina 378

DEVELOPMENT OF A VISUALIZATION SYSTEM FOR LABORATORY STUDIES OF THE FLOTATION PROCESS AND DIGITAL PROCESSING OF RESULTS
A.I. Yuryev, A.V. Artaeva 386

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF ASH-SLAG WASTE FROM LOW-TEMPERATURE COAL INCINERATION ON THE SELECTION OF ENRICHMENT PROCESSES
I.V. Kunilova, A.A. Lavrinenko, I.O. Krylov, Ya.M. Shimkunas 393

DRY CONCENTRATION OF MINERAL RAW MATERIALS USING THE XPT AND VIS METHODS
V.I. Tsvetkov 398

RESEARCH ON ILMENITE RECOVERY FROM CLAY FRACTIONS USING CENTRIFUGAL CONCENTRATION AND HIGH-GRADIENT MAGNETIC SEPARATION
I.Yu. Motovilov, Zh. Adilzhan 404

DEVELOPMENT AND MAINTENANCE OF A DATABASE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MINERAL RAW MATERIALS (BASED ON A DIGITAL PLATFORM)
R.G. Elizarov, V.S. Yemanov 411

THE USE OF REAGENTS THAT FORM COMPLEX COMPOUNDS WITH *d*-ELEMENTS FOR THE FLOTATION OF COPPER-NICKEL ORES
A.A. Lavrinenko, I.N. Kuznetsova, O.G. Lusinyan, G.Yu. Golberg, D.Yu. Marchenko, A.S. Korzinova 414

SECTION VI. CHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEX METAL-CONTAINING COMPOUNDS **419**

CONCENTRATED ORGANOSOLS OF SILVER FOR CONDUCTIVE COATINGS
S.A. Vorobyev, M.Yu. Flerko 420 420

SYNTHESIS AND STUDY OF δ-MNO_2-BASED NANOMATERIALS
A.E. Krolikov, D.A. Bersh, S.V. Saykova 424

TRANSFORMATION OF Zr-SBA-15 PARTICLES: FROM FIBERS TO PLATELETS AND GLOBULES
С.А. Новикова, А.О. Еремина, Ю.Н. Зайцева, С.Д. Кирик, О.П. Таран 430

THE EFFECT OF METAL IMPURITIES ON THE KINETICS OF GRAPHITE INTERCALATION WITH SULFURIC ACID
A.A. Dorovskaya, T.R. Gilmanshina, I.V. Dubova, E.A. Burdakova, P.S. Dubinin, D.D. Malov, D.V. Khlistov, A.V. Fokht 438

CATALYTIC ACTIVITY OF PCP-TYPE NICKEL(II) PINCER COMPLEXES WITH ALKYNYL LIGANDS IN ELECTROCHEMICAL PROTON REDUCTION REACTIONS
S.A. Voronov, I.A. Ostapenko, V.V. Verpekin, O.S. Chudin, G.V. Burmakina 444

SYNTHESIS OF A HIGH-ENTROPY FERRITE WITH THE COMPOSITION $ZN_{0,2}CO_{0,2}NI_{0,2}CU_{0,2}MG_{0,2}FE_2O_4$
Yu.P. Ryazantseva, S.V. Saykova, D.I. Nemkova 450

DEVELOPMENT OF ANION-EXCHANGE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF NANODISPERSED ZINC ALUMINATE $ZNAL_2O_4$
A.Yu. Pavlikov, D.V. Karpov, S.V. Saykova 456

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF THE INTERACTION OF AG HYDROSOLS WITH CEPHALOSPORIN ANTIBIOTICS
M.Yu. Flerko, S.A. Vorobyev 462

ION-EXCHANGE SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF MIXED FERRITE $Ni_xCO_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0-1)
E.R. Laipanova, D.I. Nemkova 467

REGULARITIES OF FERRITE GARNETS $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Yb, Er) FORMATION BY ANION EXCHANGE RESIN PRECIPITATION: THE INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT PARAMETERS
E.A. Kirshneva, S.V. Saikova 471

SYNTHESIS AND STUDY OF STRONTIUM AND CALCIUM ALUMINATES DOPED WITH RARE-EARTH METAL IONS THAT EXHIBIT LONG-LASTING AFTERGLOW
Yu.V. Antipova, D.V. Karpov, S.V. Saykova, N.P. Fadeeva, A.Yu. Pavlikov, D.V. Khlistov, M.A. Gerasimova 477

SYNTHESIS OF $NiFe_2O_4$ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF REACTION MEDIUM COMPOSITION ON THE EFFICIENCY OF INDIGO CARMINE PHOTODESTRUCTION
M.E. Fedosenko, S.V. Saykova, D.I. Nemkova 484

STUDY OF THE FORMATION OF SYNTHETIC VALERITE MODIFIED WITH CHROMIUM AND COBALT UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS
N.P. Datsiy, R.V. Borisov, M.N. Likhatski 487

SINGLE-NUCLEAR Pt(II) PCP PINZER COMPLEXES WITH TERMINAL ALKYNYL LIGANDS AS CATALYSTS FOR THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF PROTONS
A.A. Guzey, N.D. Kuzin, D.V. Zimonin, G.V. Burmakina 494

ALPHABETICAL AUTHOR'S INDEX **499**



ИТОГИ РАБОТЫ

XVIII Международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича ПАШКОВА

(21.09–25.09 2026 г.)

XVIII Международная конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова прошла в городе Красноярске 21–25 сентября 2026 года на базе Института цветных металлов Сибирского федерального университета.

Организаторами конференции являлись: Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, директор доктор химических наук Кузьмин Владимир Иванович и Институт цветных металлов ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», директор кандидат технических наук, доцент Баранов Владимир Николаевич.





На фотографиях (слева направо): заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН Зайцева Юлия Николаевна; директор Института цветных металлов СФУ Баранов Владимир Николаевич; профессор кафедры металлургии цветных металлов ИЦМ СФУ, Заслуженный металлург РСФСР Поляков Петр Васильевич.Фото: пресс-служба СФУ

Программа конференции включала проведение лектория в рамках Научной школы молодых ученых «От руды к функциональному материалу: редкие, цветные, благородные и редкоземельные металлы» (21.09.2026) и работу в пяти секциях (22.09-25.09.2026) по тематикам: «Металлургия цветных металлов» с подсекцией «Металлургия легких металлов»; «Металлургия благородных металлов»; «Металлургия редких и редкоземельных металлов»; «Обогащение полезных ископаемых» и «Химический синтез и определение свойств сложных металлсодержащих соединений».



Участники Научной школы.
Фото Карачарова А. А.

Лекторами Научной школы были представлены 7 лекций по исследованиям в области производства редкоземельных и цветных металлов, а в конце рабочего дня предложена практическая часть – кейс «Пирометаллургия 2.0», подготовленный представителями Компании Норникель совместно с преподавателями СФУ.





Представление задания кейса «Пирометаллургия 2.0» и работа жюри от Компании Норникель
Фото: пресс-служба СФУ

В этот день прошло формирование трех команд (двух – студенты и аспиранты СФУ и одной – аспиранты и молодые ученые ИХХТ СО РАН), знакомство с жюри и получение установочных данных для выполнения практического задания. 24.09.2026 лидерами трех команд были представлены презентации по трем проблемным для Компании Норникель темам, которые в дальнейшем были активно обсуждены участниками конференции. 25.09.2026, после подведения итогов работы Научной школы, было проведено награждение победителей – ими стала команда молодых ученых и аспирантов ИХХТ СО РАН, руководитель: Эпов О. А. От имени спонсоров Компании Норникель команда Эпова О. А. получила призы и ценные подарки.

Секция «Металлургия цветных металлов» (22.09.2026) традиционно стала площадкой для обсуждения актуальных проблем металлургического производства в целом, и частных задач, решаемых при реализации технологических процессов. Были отмечены проблемы развития пиро- и гидрометаллургического производства в условиях ухудшающейся сырьевой базы, необходимости совершенствования технологических процессов с целью снижения энергопотребления, улучшения экологических показателей и повышения комплексности использования сырья. На секции в докладах было уделено внимание процессам переработки металлургических промпродуктов, шлаков, отходов цветной металлургии. Были представлены доклады из филиала РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», НИТУ «МИСИС», Институт «Гипроникель», ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Уралэлектромедь», ФИЦ «Красноярский научный центр» СО РАН, ИХТТиМ СО РАН, ИХХТ СО РАН, СФУ и др.

В рамках секции была проведена подсекция «Металлургия легких металлов» (23.09.2026), на которой были представлены доклады, связанные с алюминиевой промышленностью, от представителей ООО «РУСАЛ ИТЦ», ИХТТ УРО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, БИП СО РАН, СФУ, Владимирского ГУ им. А. Г. и Н. Г. Столетовых.

На секции «Металлургия благородных металлов» (23.09.2026) обсуждались подходы к исследованиям и технологиям переработки золотосодержащих руд, вопросы вскрытия и извлечения золота из различного типа сырья, методы его выщелачивания, биогидрометаллургическая переработка сульфидных золотосодержащих концентратов, автоклавное растворение техногенного сырья, содержащего благородные металлы и др. В работе секции приняли участие докладчики из ООО «НИЦ Гидрометаллургия», Международной компании АО «АРЕАЛ», АО «Уралэлектромедь», ИЦ ООО «Полюс Проект», ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр» СО РАН, ИХХТ СО РАН, СФУ.

На секции «Металлургия редких и редкоземельных металлов» (24.09.2026) были представлены доклады по извлечению РЗМ из различного сырья, методы и технологические особенности разделения редкозёмов с использованием, например: ТБФ, щавелевой кислоты, сульфата аммония и других перспективных реагентов для селективной экстракции. С докладами выступили представители РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья, филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» (Республика Казахстан), ИХ ДВО РАН, ИХХТ СО РАН, УФУ, СФУ, АО «ГК «Русредмет», филиал ООО «РН-ГИР».

На секции «Обогащение полезных ископаемых» (24.09.2026) были заслушаны доклады представителей филиала Международной компании АО «АРЕАЛ», АО «Кольская ГМК», АО «Гормашэкспорт», ООО «Промышленная Автоматизация», ООО «Форус», ИПКОН РАН, ИХХТ СО РАН, ИЦ ООО «Полюс Проект». Обсуждались вопросы исследования поверхностных свойств минеральных форм материалов, поступающих на обогащение, аналитических подходов к определению составов продуктов обогащения, выбора наиболее эффективных способов обогащения, визуализации лабораторных исследований, цифровой обработки результатов, подбора оптимальных реагентных режимов для флотационного обогащения с рекомендациями по применению в конкретных технологических процессах.

Следует отметить, что впервые в Программу конференции была включена работа секции «Химический синтез и определение свойств сложных металлсодержащих соединений» (24.09.2026), на которой с докладами выступили участники ИХХТ СО РАН и СФУ, представившие свои результаты научных исследований в области химического синтеза новых материалов, определение физико-химических закономерностей их получения, исследования химических свойств и пр. Необходимо подчеркнуть, что активное участие в работе секции приняли не только ведущие специалисты, но и молодые ученые, аспиранты и студенты магистратуры по направлениям Металлургия и Химия.

В работе секций конференции участвовало более 120 представителей академической и университетской науки, специалисты предприятий и отраслевых институтов, предприниматели из Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Новосибирска и других городов, участники из Ближнего зарубежья (Казахстан, Таджикистан). Значительный интерес к конференции подтверждает актуальность ее проведения и состоятельность, как площадки для объединения усилий фундаментальной и прикладной науки с производством.

Материалы докладов конференции вошли в Сборник докладов XVIII Международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, который будет опубликован в декабре 2026 года в Научной электронной библиотеке (eLIBRARY.RU).

Конференция проходила в гибридном формате: основная часть докладов представлена очно, ряд докладчиков и слушателей подключались дистанционно. Хочется отметить активный уровень обсуждения представленных докладов. Относительно много участников присутствовало в качестве слушателей без докладов, что указывает на значительный интерес к заявленным темам. Всем выступившим докладчикам выданы сертификаты участия в конференции. Ссылка на видеозаписи конференции: (https://cloud.mail.ru/public/62k8/x3TaSCXKt).

Желающим были предложены экскурсии по Институту цветных металлов (Геолого-минералогический музей, лаборатории), в ИЦ ООО «Полюс Проект», ОАО «Красцветмет», ИХХТ СО РАН, а также экскурсия по городу Красноярску.

Конференция прошла без сбора организационных взносов, тем самым привлекла к участию молодых ученых, аспирантов, магистрантов и студентов ВУЗов страны. Партнерами и спонсорами мероприятия стали Российский научный фонд (грант № 26-93-20010), Фонд Потанина (Стипендиальная программа, договор ГСГК-118/26 от

08.04.2026 г.), Компания Норникель, Журнал «Известия ВУЗов. Цветная металлургия» и ООО «Легкие металлы». Организаторы и участники конференции выражают благодарность партнерам за оказанную помощь. Так же Оргкомитет выражает благодарность волонтерам от Института химии и химической технологии СО РАН и Сибирского федерального университета за неоценимую помощь в решении организационных вопросов нашего мероприятия.

В целом хочется отметить, что XVIII Международная конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Г. Л. Пашкова была подготовлена на высоком профессиональном уровне и прошла в соответствии с предложенной Программой. Она помогла наладить связи между представителями промышленных предприятий и учеными, специалистами и преподавателями ВУЗов, явилась важным звеном в популяризации науки, подготовке и росте творческой молодежи.

Фотоальбом конференции
https://cloud.mail.ru/public/SCWC/CK8oYThss

Председатель XVIII Международной
конференции «Металлургия цветных,
редких и благородных металлов»,
им. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашкова,
д-р техн. наук **Н. В. Олейникова**

ДОКЛАДЫ

РАЗДЕЛ I

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

О НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИИ В АПТЕЙКЕ ПЕЧИ ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ И СПОСОБАХ КОНТРОЛЯ ЕЁ РОСТА

П.В. Малахов[1,2*], **П.Г. Паймушкин** [1,2], **Р.А. Пахомов**[3], **И.М. Дымов**[3]
[1]*ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия*
[2]*ФГБОУ ВО «Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского», Норильск, Россия*
[3]*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*
MalakhovPV@nornik.ru

На протяжении двух десятилетий Надеждинский металлургическом заводе имени Б.И. Колесникова (НМЗ) Заполярного филиала ПАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ) печи взвешенной плавки (ПВП) при переработке мелкодисперсного и низкокачественного сырья сталкивается с проблемой роста тугоплавкого гарнисажа в различных зонах агрегата, как например, в шлаковом торце или в районе примыкания аптейка к котлу-утилизатору. Опыт эксплуатации ПВП на НМЗ позволил внести конструктивные изменения в проект капитального ремонта ПВП-2 (2020-2022 гг.), проведенного в 2024 году. Направленные на снижение пылевыноса и вероятности настылеобразования мероприятия в силу санкционных ограничений не были полностью реализованы и, как следствие, не позволили полностью исключить проблему настылеобразования.

Анализ отобранных образцов настыли методом РСМА показал, что основа по составу соответствует глубоко окисленному высокожелезистому шлаку по структуре которого распределены включения шпинелей и в незначительном количестве сульфидно-металлических частицы.

Для дальнейших исследований по снижению роста настыли определены следующие направления: применение защитных покрытий на внутренней поверхности котла-утилизатора; уточнение технологических показателей плавки с целью изменения состава и структуры пыли.

Ключевые слова: *печь взвешенной плавки; пирометаллургия; Норильский Никель; переработка техногенного сырья; шпинели; железосиликатный шлак; фаялит*

ACCRETION FORMATION IN THE UPTAKE OF A FLASH SMELTING FURNACE AND METHODS FOR CONTROLLING ITS GROWTH

P.V. Malakhov[1,2*], P.G. Paymushkin[1,2], R.A. Pakhomov[3], I.M. Dymov[3]

[1]Polar Division, PJSC MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Russia

[2]N.M. Fedorovsky Polar State University, Norilsk, Russia

[3]Gipronickel Institute LLC, St. Petersburg, Russia

MalakhovPV@nornik.ru

For two decades, the flash smelting furnaces (FSFs) at the B.I. Kolesnikov Nadezhda Metallurgical Plant (NMP), Polar Division of PJSC MMC Norilsk Nickel, have faced refractory accretion growth in various zones of the furnace when processing fine-grained and low-grade feedstock, including at the slag end and in the area where the uptake joins the waste-heat boiler. Operating experience with the FSFs at NMP made it possible to introduce design changes into the FSF-2 overhaul project (2020-2022), which was carried out in 2024. The measures aimed at reducing dust carryover and the likelihood of accretion formation were not fully implemented because of sanctions-related restrictions and, as a result, did not fully eliminate the problem of accretion formation.

Analysis of the accretion samples by X-ray spectral microanalysis (XMA) showed that, in terms of composition, the matrix corresponds to a highly oxidized iron-rich slag, with spinel inclusions and a small amount of sulfide-metallic particles distributed throughout its structure.

For further research aimed at reducing accretion growth, the following directions have been identified: application of protective coatings on the inner surface of the waste-heat boiler; refinement of the smelting process parameters in order to change the composition and structure of the dust.

Keywords: *flash smelting furnace; pyrometallurgy; Norilsk Nickel; processing of technogenic feedstock; spinels; iron-silicate slag; fayalite*

Введение

После изменения структуры перерабатываемого сырья на Надеждинском металлургическом заводе имени Б. И. Колесникова (НМЗ) специалисты Заполярного филиала ПАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ) активно исследовали проблему настылеобразования в печи взвешенной плавки (ПВП), а также в зоне примыкания аптейка ПВП к котлу-утилизатору (КУ) [1-7].

Основными причинами настылеобразования являлись:

1. Дефицит тепла в шлаковом торце ПВП в связи изменением структуры перерабатываемой руды [8];
2. Увеличение пылевыноса вследствие повышения шламистой составляющей в составе шихты ПВП после модернизации технологии на Талнахской обогатительной фабрике [9];
3. Увеличение доли переработки тугоплавкого техногенного сырья [10], такого как никелевый шлак Медного завода и продуктов его флотационного разделения [11].

Мероприятия капитального ремонта ПВП

По результатам опыта работы специалистов ЗФ с привлечением представителей разработчика технологии для оценки изменения скоростей газопылевого потока было выполнено математическое моделирование вариантов модернизации конструкции узлов ПВП [12] с применением программного пакета Ansys Fluent.

Основные предложения были включены в проект реконструкции ПВП-2 и реализованы в 2024 году:

- ✓ Увеличение высоты реакционной шахты с 7,0 до 7,6 м;
- ✓ Увеличение высоты отстойника с 2,3 на 2,7 м;
- ✓ Уменьшение диаметра аптейка с 5,3 до 5,0 м;
- ✓ Установка газокислородных горелок в сводах отстойника и аптейка.

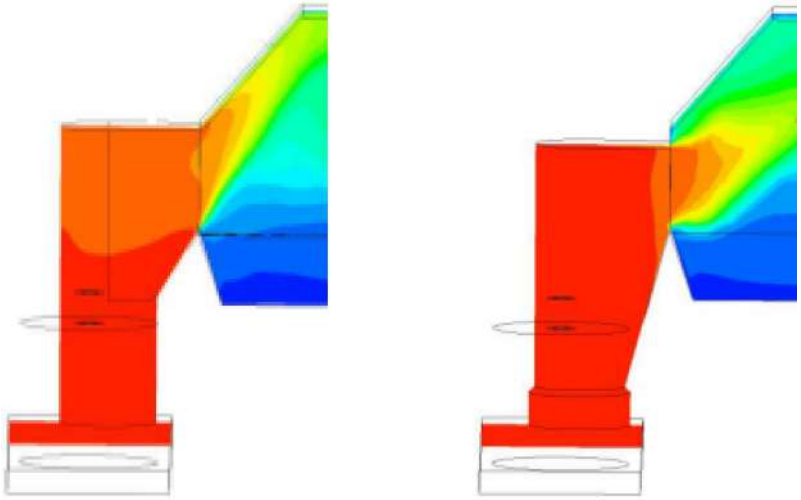
При этом в связи с санкционными ограничениями часть мероприятий, направленных на повышение стабильности, не была реализована:

- − Снижение высоты аптейка на 2 м, для увеличения скорости отходящих газов.
- − Монтаж системы подачи азота в зоне горловины КУ, нацеленной на охлаждение, смешивание входящей пыли с газами и предотвращение налипания пыли на поверхностях КУ;
- − Нанесение жаропрочного суперсплава на никелевой основе (Inconel 625) на внутреннюю поверхность теплообменных поверхностей первых панелей КУ по ходу газа.

Реализация части мероприятий позволила стабилизировать тепловой поток в аптейке ПВП-2 и минимизировать образование настыли в шлаковом торце (рис. 1).

При этом остается актуальной проблема зарастания проходного сечения аптейка в КУ (рис.2). На НМЗ, как и в мировой практике для борьбы с настылеобразованием применяют повышение температуры газопылевого потока в печи [13] и буровзрывной метод [14].

С целью определения природы образования настыли на данных участках были проведены исследования образцов методом химического анализа (ХА), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ-РСМА).



а б

Рис. 1. Схема распределения теплового потока на примыкании аптейка ПВП к КУ до (а) и после (б) реконструкции.

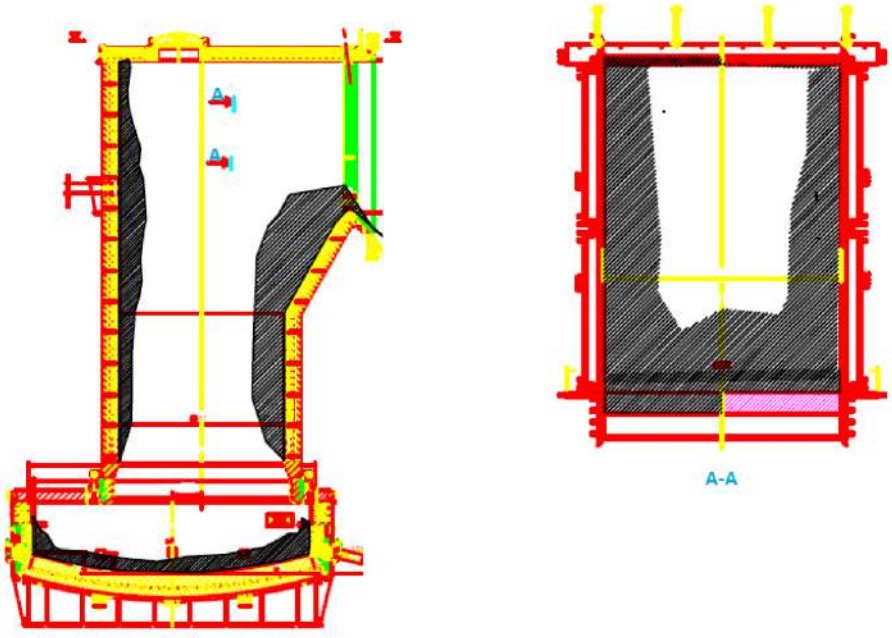


Рис. 2. Схема образования настыли в аптейке и на примыкании к КУ.

Результаты исследования образцов настыли (ХА и РЭМ-РСМА)

Состав образцов настыли по данным ХА приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав образца настыли

Массовая доля компонента, %									
Cu	Ni	Co	S	Feобщ	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Cr_2O_3
2,74	8,57	0,377	0,44	42,1	14,0	2,81	3,99	4,28	0,115

Средний состав и состав основных составляющих образцов по данным РЭМ-РСМА приведен в таблице 2. Отметим, что средний состав по данным РСМА ориентировочно соответствует результатам ХА, и небольшие различия вероятно объясняется некоторой не представительностью материала по крупным сульфидно-металлическим включениям.

Таблица 2.

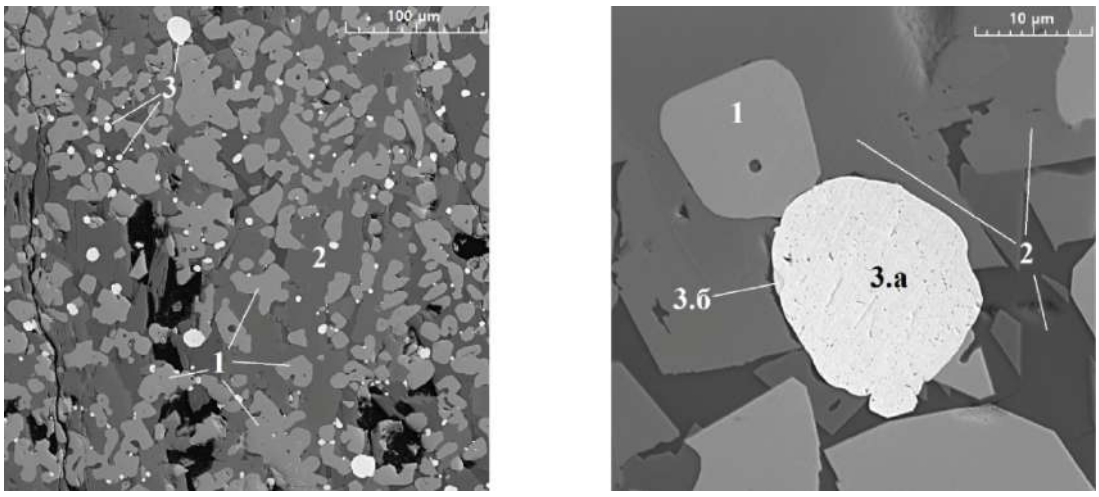
Средний состав и состав основных составляющих образцов настыли по данным РЭМ-РСМА

Составляющая	Состав, %масс.										
	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	O
средний состав	3,5	1,9	8,6	0,2	3,9	0,1	41,6	0,5	7,7	2,0	29
силикат	7,6	0,7	17,0	0,1	8,7	-	17,9	0,6	9,1	0,1	38
шпинели	0,9	3,0	0,3	-	0,1	0,4	59,7	0,6	6,4	-	28
мет. масса	-	0,1	-	-	-	-	3,3	0,3	61,3	35,1	-
сульфид меди	-	-	0,2	19,7	-	-	1,3	-	1,5	77,3	-

Анализ методами РЭМ-РСМА показал, что основа образца настыли состоит из плотной и однородной по строению массы шпинельно-силикатных форм. Объемная доля высокожелезистых шпинелей составляет порядка 45-50%, а состав варьируется от магнетита (с примесями цветных металлов) до ферритов никеля. Шпинели представлены в морфологически свободной форме с крупностью гранул 1-100 мкм

Силикатные компоненты широкого диапазона составов с объемная долей 45% представляют вторую группу, которая отмечается в пробе настыли

В пробе также зафиксированы сульфидно-металлические и металлические включения (корольки) в количестве 7% об. крупностью до 900 мкм. Однако средний размер корольков в образцах не превышает 10мкм. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый образец настыли с переходника аптейка в целом по составу и структуре соответствуют глубоко окисленному высокожелезистому шлаку.



1 – шпинельные гранулы, 2 – силикатная масса,
3 – корольки (а – мет компоненты, б – сульфидные компоненты)

Рис. 3. Строение образца настыли.

Ключевые направления по снижению настылеобразования в ПВП

Сульфатизация пыли

Для медного производства одним из методов борьбы с настылеобразованием в КУ и на переходнике между аптейком и КУ является сульфатизация пыли [15]. Сульфатизация используется для доокисления сульфидных частиц, которые имеют меньшие температуры плавления и выступают в качестве объектов на которые налипает все остальное формируя настыль. Массовая доля сульфидных частиц в составе пыли плавильной ПВП медного производства составляет более 30% масс.

Данный подход не может быть применим никелевому производству НМЗ, так как пыли ПВП НМЗ принципиально отличаются по составу от пылей ПВП, перерабатывающих медное сульфидное сырье. В случае ПВП НМЗ частицы уже достаточно сильно переокислены (табл.1 и 2, рис. 3), и дополнительный кислород не приведет к улучшению ситуации с настылеобразованием.

Применение адгезионных покрытий

В мировой практике для защиты внутренних теплообменных поверхностей КУ применяется широкая номенклатура составов жаропрочных сплавов как на основе железа [16], так и без него [17]. Сплавы наносят на поверхность основного металла с помощью разных способов наплавки: плазменная, сверхзвуковая газопламенная, электродуговая и др. Выбор метода нанесения зависит от конкретных условий применения и требований к качеству покрытия. В металлургической и энергетической промышленности для защиты оборудования от абразивного износа и коррозии при высоких температурах широко применяется керамическая футеровка из карбида кремния (SiC) [18].

Для оценки возможности применения в качестве огнеупорного материала с антиадгезионными свойствами была протестирована лабораторных и промышленных условиях карбидокремниевое огнеупорное изделие на нитридной связке.

В лабораторных условиях на образец карбидкремниевого огнеупора насыпали 1 г пыли радиационной части КУ ПВП и выдерживали в течение 1 часа в печи при температуре 1400 ^{0}C, соответствующей максимальной температуре технологического газа, эвакуируемого из аптейка ПВП. Далее образец остывал естественным путем. После остывания, на огнеупоре отмечен устойчивый слой, не поддающийся механической очистке (рис. 4).

Для испытаний в промышленных условиях образец фиксировали в шлаковом желобе ПВП и подвешивали в газовой фазе отстойника ПВП. После взаимодействия с продуктами ПВП (шлаковый расплав и технологический газ) карбидкремниевая плита раскололась.



Рис. 4. Внешний вид карбидкремниевого огнеупора до (слева) и после (справа) проведения лабораторных исследований.

Для дальнейшего направления исследований прорабатывается возможность применения аналогов сплаву Inconel 625: ХН75МБТЮ по ГОСТу 5632, 06ХН28МДТ, NiCrTi 45CT, Tafa 45CT.

Корректировка технологических показателей плавки

Результаты исследований микрофотографий структуры образца настыли свидетельствует о возможном «склеивающем» эффекте шлаковой основы. При повышении температуры газопылевого потока в первую очередь будут расплавляться шлаковые частицы, основу которого представляет фаялит (температура плавления порядка 1200 ^{0}C), которые впоследствии будут друг к друг прилипать и служить очагами неконтролируемого роста гарнисажа. В связи с чем целесообразно рассмотреть работу ПВП без дополнительного подогрева газопылевого потока в отстойнике и аптейке.

Одним из мероприятий по снижению вероятности образования гарнисажа на передней стенке РЧ КУ специалистами ЗФ рассматривается возможность закалки пыли с применением азотных форсунок.

Выводы

Реализованные мероприятия по изменению конструкции реакционной шахты и отстойника ПВП позволили исключить настылеобразование в шлаковом торце ПВП, при этом актуальной осталась проблема зарастания переходника из аптейка в КУ.

Опыт эксплуатации ПВП медного производства не может быть полностью экстраполирован на никелевое производство.

Согласно результатам РЭМ-РСМА проб настыли основой её структуры является высокожелезистый шлак, в связи с чем для дальнейшего изучения определены направления:

1. по подбору покрытий и способов их нанесения на внутреннюю поверхность КУ
2. по определению технологических показателей плавки с целью одновременного исключения перегрева газопылевого потока и поддержания теплового баланса расплава в ванне ПВП.
3. моделирование газопылевого потока с вариантом закалки пыли из технологического газа с применением азотных форсунок в районе передней стенке РЧ КУ.

Список литературы

1. 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. – DOI 10.17580/tsm.2020.06.07
2. Работа печей взвешенной плавки в Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» при переработке низкоэнергетического сырья / Анапольская С. Г., Марчук Р. А., Петров А. Ф., Юрьев А. И. // Цветные металлы и минералы 2017: сб. докл. Девятого междунар. конгр. – Красноярск : Научно-инновационный центр, 2017. С. 1150–1155.
3. Механизм формирования туго-плавкой настыли в печах взвешенной плавки Надеждинского металлургического завода / Крупнов Л.В., Старых Р.В., Петров А.Ф. // Цв. Металлы. – 2013. - № 2. – С. 46-51.
4. Распределение магнетита между шлаком и штейном. Настылеобразование / Купряков Ю.П. // Автогенная плавка медных концентратов во взвешенном состоянии. - М.: Металлургия, 1979. - С. 75-80.
5. Работа автогенных агрегатов в Заполярном филиале компании «Норникель» при переработке сырья с пониженным энергетическим потенциалом / Л. В. Крупнов, Л. Б. Цымбулов, П. В. Малахов, С. С. Озеров // Цветные металлы. – 2022. – № 2. – С. 40-48. – DOI 10.17580/tsm.2022.02.05. – EDN MLKICI.
6. Крупнов Л. В. Механизм образования тугоплавкой настыли в печах взвешенной плавки и способы ее устранения: дис. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург : Нац. минерально-сырьевой ун-т «Горный», 2015. – 234 с.
7. Старых Р.В. Моргослеп В.И., Крупнов Л.В., Тозик В.М., Пахомов Р.А., Талалов В.А., Степанов В.В., патент на изобретение RU 2740741 Способ переработки мелкодисперсного сырья в печи взвешенной плавки, Россия, 20.01.2021.
8. Крупнов, Л. В. Направления поддержания сырьевой базы медно-никелевой подотрасли / Л. В. Крупнов, Д. О. Мидюков, П. В. Малахов // Обогащение руд. – 2022. – № 2. – С. 37-41. – DOI 10.17580/or.2022.02.06. – EDN UIUKHE.
9. Лесникова Л. С., Волянский И. В., Дациев М. С., Арабаджи Я. Н. Внедрение технологии обогащения шихты богатых и медистых руд на Талнахской обогатительной фабрике / «Цветные металлы». 2018. № 6.
10. Обоснование выбора технологии переработки низкоэнергетического сырья / Л. В. Крупнов, П. В. Малахов, С. С. Озеров, Д. О. Мидюков // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента

РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, Красноярск, 06–08 сентября 2022 года. – Красноярск: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-инновационный центр», 2022. – С. 237-242. – EDN NCROCT.

11. Юрьев А. И., Муравьев В. В., Петров А. Ф., Брусничкина-Кириллова Л. Ю. Флотационное разделение никелевого шлака Медного завода Заполярного филиала на Надеждинском металлургическом заводе с получением никелевого и медного концентратов. / «Цветные металлы». 2020. № 6.
12. Варианты изменения конструкции печей взвешенной плавки для улучшения динамики газового потока / Л. В. Крупнов, Р. А. Пахомов, В. А. Талалов, П. В. Малахов // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник тезисов докладов XIV международной конференции, посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, 06–09 сентября 2021 года / Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2021. – С. 70-72. – EDN YCAQTJ.
13. Изучение режимных параметров, влияющих на снижение пылевыноса на выходе ПВП на заводе Khatoon Abad: пер. с англ. / Мойен Коочаки [и др.]; пер. А. В. Чернышова; National Iranian Copper Industries (NICICO), Плавильный завод Khatoon Abad // XV International Flash Smelting Congress (Финляндия, Хельсинки, сентябрь 4-8, 2017): [XV Международный конгресс по взвешенной плавке]. - Хельсинки, 2017. - Ст. 22
14. Реконструкция печи взвешенной плавки с применением взрывчатых веществ: пер. с англ. / Б. Брингхерст [и др.]; Kennecott Utah Copper (KUC) // XV International Flash Smelting Congress (Финляндия, Хельсинки, сентябрь 4-8, 2017): [XV Международный конгресс по взвешенной плавке]. - Хельсинки, 2017. - Ст. 08
15. Drorbaugh D., Loveless M., Ochoa K., Walton R., Wilde R. Recent improvements at the Kennecott copper smelter. *Proceedings of the XV International Flash Smelting Congress*. Helsinki, 2017.
16. Ndumia, Joseph Ndiithi & Kang, Min & Bertrand, Gbenontin & Lin, Jinran & Mbugua Nyambura, Samuel. (2021). A Review on the Wear, Corrosion and High-Temperature Resistant Properties of Wire Arc-Sprayed Fe-Based Coatings. Nanomaterials. 11. 2527. 10.3390/nano11102527.
17. Bahauddin, Maaz. (2025). Physical and Chemical Properties of Inconel 625 Materials. International Journal of Innovative Science and Research Technology. 4194-4209. 10.38124/ijisrt/25apr722.
18. Керамическая футеровка из карбида кремния [Электронный ресурс] / Сайт Sdqishuai. – URL: https://www.sdqishuai.ru/керамическая-футеровка-из-карбида-кр/ (дата обращения: 15.05.2026).

ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОГО ЦИНКОВОГО ПРОДУКТА ИЗ ФИЛЬТРАТА СЕЛЕКТИВНОГО БИООКИСЛЕНИЯ КОЛЛЕКТИВНОГО Pb-Zn КОНЦЕНТРАТА

А.В. Белый[1,2], Н.В. Васюнина[2], К.Е. Дружинин[2], И.В. Дубова[2]

[1]Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
belyiav52@gmail.com

В работе проведены исследования по получению товарного цинкового продукта из фильтратов селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата. В фильтрат, в ходе биоокисления, цинк селективно переходит в раствор с извлечением ~90%. На основе экспериментальных данных предложена схема выделения товарного цинксодержащего продукта из фильтратов.

Ключевые слова: *цинковый продукт; фильтрат; селективное биоокисление; Pb-Zn концентрат; извлечение цинка; выделение продукта; схема выделения*

OBTAINING A ZINC PRODUCT FROM THE FILTRATES OF SELECTIVE BIOOXIDATION OF COLLECTIVE Pb-Zn CONCENTRATE

A.V. Belyi [1,2], N.V. Vasyunina[2], K.E. Druzhinin[2], I.V. Dubova[2]

[1]Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center” of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
belyiav52@gmail.com

The work presents research on obtaining a commercial zinc product from the filtrates of selective biooxidation of a collective lead-zinc concentrate. During biooxidation, zinc is selectively transferred to the solution with an extraction rate of ~90%. Based on the experimental data, a scheme for isolating a commercial zinc-containing product from the filtrates has been proposed.

Keywords: *zinc product; filtrate; selective biooxidation; Pb-Zn concentrate; zinc recovery; product recovery scheme; hydrometallurgical separation*

Введение

Переработка труднообогатимых сульфидных промпродуктов, содержащих цинк и свинец, остаётся одной из приоритетных задач современной гидрометаллургии. Традиционные пирометаллургические методы (окислительный обжиг, шахтная или реакционная плавка) характеризуются высоким энергопотреблением, образовани-

ем SO_2-содержащих газов, низкой селективностью разделения полиметаллических компонентов и сложностью утилизации шлаков.

В последние десятилетия бактериально-химическое окисление (биовыщелачивание) зарекомендовало себя как экологически безопасный и селективный способ, позволяющий вскрывать сульфидные матрицы при атмосферном давлении и умеренных температурах (25–35 °C) с минимальным расходом реагентов. Ключевым преимуществом биоокисления является способность микробных ассоциаций регенерировать окислитель (Fe^{3+}) и поддерживать кислотность среды за счёт окисления восстановленной серы, что создаёт условия для направленного перехода целевых компонентов в жидкую фазу при сохранении нежелательных элементов в твёрдом остатке.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально установить возможность получения товарного цинкового продукта из фильтратов селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата Новоангарского обогатительного комбината, полученного при переработке Главного рудного тела Горевского месторождения.

Материалы и методы

Объектом исследования служил фильтрат селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата. Растворы анализировали мокрой химией на содержание Zn (ГОСТ 14048.1-93), Fe, SO_4^{2-} (ГОСТ 31940-2012) титриметрическими и фотометрическими методами. Баланс компонентов рассчитывали стехиометрически на основе абсолютных масс ключевых элементов и минеральных форм с учётом погрешности аналитических определений (±1,5% для твёрдых фаз, ±2% для растворов).

Осаждение цинка из раствора проводили с помощью осадителя тяжелых металлов фирмы ООО «Флотент Рус» Flotent MSB. Значения pH и ОВП, необходимые для расчёта условий гидратообразования, измеряли с помощью калиброванного прибора HI200 серии edge.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ фильтратов селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата показал, что содержание цинка составляет около 30 г/л, железа – 9 г/л.

Фильтрат направлялся на гидролитическую очистку от примесей с последующим высаждением цинксодержащего кека. Для установления оптимальных параметров очистки растворов биовыщелачивания от железа и селективного выделения цинка проведено титрование фильтрата 0,1 н. раствором NaOH в диапазонах температур от 25 до 60 °C. В процессе титрования непрерывно фиксировали изменение pH и окислительно-вос-

становительного потенциала (ОВП). Начало гидратообразования определяли по точке перегиба кривой титрования, совпадающей с резким падением ОВП и изменением тангенса угла наклона зависимости pH от объёма добавленного титранта.

При 25 °C начало осаждения железа зафиксировано в интервале pH, равном 2,0–2,5, что соответствует гидролизу Fe^{3+} с образованием аморфного $Fe(OH)_3$ и основных сульфатов (или комплексного соединения). В этой же области отмечено значительное снижение ОВП (с 265 до 209 мВ), что свидетельствует о завершении окислительно-восстановительных процессов и переходе системы в зону преобладания гидроксидных форм. Осаждение цинка начиналось при pH, равном 6,5–7,0, что согласуется с термодинамическими данными для $Zn(OH)_2$. При повышении температуры до 60 °C область осаждения железа смещалась в гораздо более кислую зону (pH, равном 1,8–2,2), тогда как начало выделения цинка регистрировалось уже при намного более низком pH. Такое смещение обусловлено увеличением констант гидролиза и изменением активности ионов при нагреве, однако наблюдается частичное совпадение зон осаждения, что значительно снижает селективность разделения при повышенных температурах. Рассчитанные значения произведений растворимости (ПР) составили: для $Fe(OH)_3$ $2{,}1\cdot10^{-38}$ при 25 °C и $4{,}5\cdot10^{-37}$ при 60 °C; для $Zn(OH)_2$ – $3{,}2\cdot10^{-17}$ при 25 °C и $5{,}8\cdot10^{-17}$ при 60 °C.

Важной особенностью процесса является соосаждение примесных элементов вместе с железом. Анализ твёрдой фазы, выделенной в интервале pH 2,0–3,2, показал присутствие, кроме железа и цинка, алюминия, кремния, хрома, меди, кадмия и мышьяка (в следовых количествах). Механизм соосаждения, по-видимому, носит комбинированный характер: включение ионов в кристаллическую решётку основных сульфатов железа, адсорбция на поверхности аморфных гидроксидов и образование смешанных комплексных соединений. Таким образом, гидролитическое осаждение при pH, равном 3, на стадии удаления железа позволяет также проводить очистку растворов от сопутствующих примесей. Однако совместное осаждение требует строгого контроля верхнего предела pH (не выше 3,2) для минимизации потерь целевого компонента.

На основании полученных данных установлены оптимальные технологические параметры гидролитической очистки: температура 25 °C, конечное значение pH 2,8–3,2, контроль по ОВП. При таких условиях извлечение железа в осадок достигает 92%, потери цинка не превышают 4,5%, а степень очистки от примесей Al, Si, Cr, Cu достигает 85–95%. Выход железосодержащего продукта после гидролитического осаждения составил 4,0 кг/м^3 фильтрата биовыщелачивания.

Для снижения расхода серной кислоты в цикле цинк после гидролитической очистки раствора от примесей и железа высаживали осадителем тяжелых металлов

Flotent MSB при pH, равном 3. Выход цинкового продукта с содержанием цинка в нем выше 65% составил 10,1 кг/м^3 при извлечении цинка в цинковый продукт 70%, железа – 7,2%. Далее цинковый продукт может быть направлен либо на производство цинка, либо цинкосодержащей продукции (к примеру, цинковых белил). Раствор после высаждения цинка является оборотным и направляется в голову процесса с доведением уровня pH свежей кислотой.

Заключение

Фильтрат селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата содержит цинка 30 г/л, железа – 9 г/л. Для проведения электролитического высаживания цинка раствор имеет слишком низкую концентрацию цинка, поэтому предложена технологическая схема химического высаждения цинка.

Гидролитическая очистка фильтрата при 25 °C и pH 2,8–3,2 позволяет удалить 92% железа с одновременной глубокой очисткой от Cu, Cd и As. Последующее осаждение цинка осадителем Flotent MSB даёт продукт с содержанием Zn >65% при извлечении 70%. Маточный раствор возвращается в процесс, формируя замкнутый технологический цикл.

Полученные данные подтверждают технологическую эффективность использования биогидрометаллургической схемы для переработки коллективного свинцово-цинкового концентрата и могут служить основой для проектирования промышленных установок переработки полиметаллических сульфидных промпродуктов с минимизацией экологической нагрузки и оптимизацией ресурсоёмкости.

Список литературы

1. Brierley C.L., Brierley J.A. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy. 2001; 59, (2–3):233–239.
2. Haghshenas D. F. et al. Optimization of physicochemical parameters for bioleaching of sphalerite by Acidithiobacillus ferrooxidans using shaking bioreactors.Hydrometallurgy. 2012. 111: 22-28.
3. Rouchalova D. et al. Bioleaching of iron, copper, lead, and zinc from the sludge mining sediment at different particle sizes, pH, and pulp density using Acidithiobacillus ferrooxidans. Minerals. 2020. 10 (11):1013.
4. Jones S., Santini J. M. Mechanisms of bioleaching: iron and sulfur oxidation by acidophilic microorganisms. Essays in Biochemistry. 2023. 67 (4): 685-699.
5. Vera M., Schippers A., Sand W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation–part A.Applied microbiology and biotechnology. 2013. 97 (17):7529-7541.
6. Хайнасова Т. С. Кинетические модели окисления двухвалентного железа ацидофильными хемолитотрофными микроорганизмами (обзор). Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. 12: 191-204.
7. Rendón-Castrillón L. et al. Bioleaching techniques for sustainable recovery of metals from solid matrices. Sustainability.2023. 15 (13): 10222.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОКЕКА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА РЕАКЦИОННОЙ ПЛАВКОЙ

А.В. Белый[1,2], С.П. Бакшеев[1], К.Е. Дружинин[1], Н.В. Васюнина[1], И.В. Дубова[1]

[1]Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
[2]ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
belyiav52@gmail.com

В работе проведены исследования по получению чернового свинца реакционной плавкой из биокека селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата. Оптимальный метод переработки - реакционная плавка с использованием сульфида свинца PbS, как собственного, содержащегося в биокеке, так и сульфида свинца исходного коллективного Pb-Zn-концентрата. Полученный черновой свинец содержит 96,33 % Pb. Основными примесями являются цинк, железо, медь.

Ключевые слова: *пирометаллургическая переработка; биокек; реакционная плавка; черновой свинец; свинцово-цинковый концентрат; сульфид свинца (PbS); селективное биоокисление; извлечение свинца*

PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF BIOKEK WITH OBTAINING OF METALLIC LEADBY REACTION SMELTING

A.V. Belyi[1,2], S.P. Baksheev[1], K.E. Druzhinin[1], N.V. Vasyunina[1], I.V. Dubova[1]

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]FIC KNC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
belyiav52@gmail.com

The work presents research on the production of rough lead by reaction smelting from the biokek of selective biooxidation of collective lead-zinc concentrate. The optimal processing method is reaction smelting using PbS, both its own, contained in the biokek, and the PbS of the initial collective Pb-Zn concentrate. The resulting rough lead contains 96.33% Pb. The main impurities are zinc, iron, and copper.

Keywords: *pyrometallurgical processing; biocake; reaction smelting; crude lead; lead-zinc concentrate; lead sulfide (PbS); selective biooxidation; lead recovery*

Введение

Переработка труднообогатимых сульфидных промпродуктов, содержащих цинк и свинец, остаётся одной из приоритетных задач современной металлургии. В

последние десятилетия бактериально-химическое окисление (биовыщелачивание) зарекомендовало себя как экологически безопасный и селективный способ вскрытия сульфидных матриц. При селективном биоокислении коллективных концентратов цинк переходит в жидкую фазу, тогда как свинец накапливается в твердом остатке – биокёке. Ключевым преимуществом такого подхода является эффективное разделение компонентов, однако при этом возникают новые технологические задачи: разработка технологии переработки продуктов биовыщелачивания.

В процессе биоокисления свинец переходит в труднообогатимую и тугоплавкую сульфатную форму ($PbSO_4$). Переработка сульфатных материалов методами классической восстановительной плавки неэффективна, поскольку требует высоких расходов флюсов и восстановителей, сопровождается большими потерями свинца со шлаками. Оптимальным способом решением представляется реакционная плавка (сульфид-сульфатное взаимодействие). Данный метод позволяет использовать в качестве восстановителя собственную сульфидную серу материала или добавляемый сульфидный концентрат, что обеспечивает автотермичность процесса, снижает расход кокса, переводит серу в концентрированный SO_2-газ (пригодный для производства серной кислоты) и обеспечивает высокий выход металла в черновую фазу.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально изучить технологические особенности и определить оптимальные параметры реакционной плавки биокека селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата, полученного при обогащении руды Горевского месторождения, для получения товарного чернового свинца.

Материалы и методы

Объектом исследования служил биокек селективного биоокисления коллективного свинцово-цинкового концентрата. Реакционную плавку на черновой свинец проводили в лабораторной камерной электропечи, температуру в рабочей зоне регулировали с помощью платино-платинородиевой термопары (тип S), тип регулятора Eurotherm. Плавку проводили в шамотном тигле, расплав и шлак после плавки сливали в стальную изложницу. Состав биокека, металла и шлака определяли рентгеноспектральным анализом. Баланс компонентов рассчитывали стехиометрически на основе абсолютных масс ключевых элементов и минеральных форм с учётом погрешности аналитических определений (±1,5% для твёрдых фаз).

Результаты и их обсуждение

Биокек, полученный после бактериально-химического окисления коллективного Pb-Zn-концентрата, имеет следующий состав (таблица 1).

Таблица 1.

Состав биокека (после биоокисления)

Компонент	Содержание,%	Примечание
$PbSO_4$	73,39	Основной свинцовый минерал биокека
PbS (остаточный)	1,06	Не окислившийся сульфид свинца
Pb-ярозит	7,35	$PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
ZnS (остаточный)	5,25	Не перешедший в раствор
Инертные компоненты	12,95	Кварц, нерастворимые в кислоте силикаты
ИТОГО	100,0	—

Согласно данным, представленным в таблице 1, суммарное содержание свинца в биокеке (в пересчете на Pb),%[1]: в виде сульфата 50,14; в виде сульфида 0,92; в виде Pb-ярозита 1,41; всего свинца в биокеке 52,47. Таким образом, биокек является потенциальным свинцовым сырьем (52,5% Pb), пригодным для металлургического передела.

Реакционная плавка основана на взаимодействии кислородных соединений свинца (сульфата, оксидов) с сульфидом свинца (собственным остаточным или добавленным) с образованием металлического свинца и диоксида серы. Так как в биокеке свинец содержится в основном в виде сульфатов, основной химической реакцией при реакционной плавке свинца будет одновременное восстановление свинца сульфидной серой из сульфата и собственного сульфида:

$$PbSO_4+PbS\rightarrow 2Pb+2SO_2\uparrow. \quad (1)$$

При этом 1 моль сульфидной серы галенита восстанавливает 2 моля свинца (1 моль Pb из сульфата + 1 моль Pb из сульфида) и 1 моль S(6+) до S(4+):

$$PbS\rightarrow Pb+S, \quad (2)$$

$$PbSO_4+S\rightarrow Pb+2SO_2\uparrow, \quad (3)$$

$$2PbSO_4+S\rightarrow 2Pb+SO_2\uparrow+ 2SO_3\uparrow. \quad (4)$$

Уравнения (2–4) следует рассматривать как элементарные реакции суммарного взаимодействия, представленного уравнением (1).

При недостатке сульфида свинца PbS (в биокеке его содержится 1,06%) часть свинца из сульфата $PbSO_4$ может быть восстановлена углеродистым восстановителем (уголь, кокс). Восстановление свинца из сульфата углеродом показано уравнениями (5–7):

$$PbSO_4+2C\rightarrow Pb+S+2CO\uparrow \quad (5)$$

$$PbSO_4+2C\rightarrow Pb+2CO\uparrow+SO_2\uparrow \quad (6)$$

$$PbSO_4+C\rightarrow Pb+SO_2\uparrow+CO_2\uparrow \quad (7)$$

Дополнительные реакции (с участием ярозита):

$$PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6+5C\rightarrow Pb+3FeO+2SO_2\uparrow+5CO\uparrow+3H_2O\uparrow \quad (8)$$

$$PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6+3C\rightarrow Pb+3Fe+2SO_2\uparrow+3CO2\uparrow+3H_2O\uparrow \quad (9)$$

[1] Здесь и далее по тексту массовый% указан относительно 100% биокека

Образующийся оксид железа переходит в шлак или сплав в зависимости от условий плавки и формирования расплава.

Согласно химическому составу биокека (таблица 1) сульфидная сера из 1,06% PbS биокека может восстановить 0,92% свинца из 1,34% $PbSO_4$ и столько же из сульфида свинца. Таким образом, остаточный PbS (внутренний восстановитель) биокека позволяет получить 1,84% свинца, на восстановление остальной части свинца (50,63%) потребуется дополнительный восстановитель.

В качестве сульфидного восстановителя в настоящей работе использовали исходный коллективный свинцово-цинковый сульфидный концентрат с содержанием свинца 36,81% в виде PbS. Теоретический расход такого Pb-Zn-концентрата должен составить 137,55% к массе биокека, и при этом будет восстановлено 103,10% свинца суммарно (из биокека и концентрата). Также следует учитывать, что при выполнении металлургического процесса протекают побочные химические реакции (в том числе окислительные), не учтённые при теоретических расчетах.

В ходе ряда пирометаллургических лабораторных экспериментов реакционной плавки было установлено, что при соотношении в шихте биокек / концентрат = 40 / 60 (без углеродного восстановителя) извлечение свинца в самостоятельную металлофазу составляет 78,77 – 83,35%. Температура плавки 1050°С.

Добавление в плавку древесного угля в количестве 3,0–3,3% к массе шихты позволило увеличить извлечение свинца в самостоятельную металлическую фазу до 87,02 – 90,17%.

При безфлюсовой плавке образуется «чёрный шлак» - шлаковая фаза, содержащая примесные компоненты биокека и концентрата, а также неизвлечённый свинец. Шлаковая фаза представлена оплавленными агломератами чёрного цвета и не обладает реологическими свойства к самостоятельному движению. Черный шлак безфлюсовой плавки содержал 17,5–19,9% свинца.

Добавление 20% кальцинированной соды к массе шихты биокека и концентрата привело к повышению извлечения свинца до 93,57 – 95,05%, снижению расхода угля на плавку до 1%, снижению содержания свинца в шлаковой фазе до 5,3 – 6,2%.

Увеличение температуры плавки до 1150 °С не привело к существенным изменениям показателей плавки или реологических свойств шлака. Полученный в ходе лабораторных плавок черновой свинец содержит: 96,33% Pb, 1,51% Fe, 1,50% Zn, 0,125% Cu.

Выводы

1. Биокек, содержащий 73,4% $PbSO_4$ и 52,47% Pb, является потенциальным сырьем для пирометаллургического получения свинца. В работе предлагается

перерабатывать биокек реакционной плавкой на черновой свинец с использованием сульфида свинца PbS, как собственного, содержащегося в биокеке, так и сульфида свинца исходного коллективного Pb-Zn-концентрата.

2. Извлечение свинца в безфлюсовой плавке достигает 90,17% при температуре 1050 °С и расходе угля 3–3,3%. Добавление в плавку 20 % кальцинированной соды позволяет увеличить извлечение свинца в самостоятельную металлическую фазу до 93,57 – 95,05%. Полученный черновой свинец содержит 96,33 % Pb. Основными примесями являются цинк, железо, медь.
3. Шлаковая фаза не обладает реологическими свойствами для самостоятельного движения. Шлак безфлюсовой плавки содержит 17,5–19,9% Pb, шлак, полученный с флюсом, содержит 5,3 – 6,2% Pb. Поэтому в дополнительных исследованиях необходимо учесть возможность их переработки с доизвлечением свинца и ценных компонентов.
4. Отходящие газы содержат SO_2, и возгоны цинка и свинца, поэтому печные газы реакционной плавки требуют улавливания возгонов, и улавливания SO_2-газа для производства серной кислоты или его нейтрализации.

Список литературы

1. Brierley C.L., Brierley J.A. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy. 2001; 59, (2–3):233–239.
2. Haghshenas D. F. et al. Optimization of physicochemical parameters for bioleaching of sphalerite by Acidithiobacillus ferrooxidans using shaking bioreactors.Hydrometallurgy. 2012. 111: 22-28.
3. Rouchalova D. et al. Bioleaching of iron, copper, lead, and zinc from the sludge mining sediment at different particle sizes, pH, and pulp density using Acidithiobacillus ferrooxidans. Minerals. 2020. 10 (11):1013.
4. Jones S., Santini J. M. Mechanisms of bioleaching: iron and sulfur oxidation by acidophilic microorganisms. Essays in Biochemistry. 2023. 67 (4): 685-699.
5. Vera M., Schippers A., Sand W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation–part A.Applied microbiology and biotechnology. 2013. 97 (17):7529-7541.
6. Хайнасова Т. С. Кинетические модели окисления двухвалентного железа ацидофильными хемолитотрофными микроорганизмами (обзор). Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. 12: 191-204.
7. Rendón-Castrillón L. et al. Bioleaching techniques for sustainable recovery of metals from solid matrices. Sustainability.2023. 15 (13): 10222.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА ИЗ СВИНЦА ВИСМУТИСТОГО

О.Д. Шеина[1], А.С. Даминов[2], Ю.М. Юхин[1]*

[1]Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
[2]ООО «Завод редких металлов», Кольцово, Новосибирская обл., Россия
lesschein@yandex.ru

Методами рентгенофазового и химического анализов, а также электронной микроскопии исследована гидрометаллургическая переработка висмутистого свинца с получением оксида висмута квалификации «хч»». Переработку висмутистого свинца проводили путем растворения сплава в азотной кислоте с концентрацией 4,2 моль/л, содержащей 5,0 вес.% карбамида при температуре 80 °С. В результате добавления к полученному раствору при перемешивании карбоната аммония до установления pH раствора 2,0–3,0 висмут осаждают из раствора в виде основного нитрата технической чистоты. Висмутсодержащий осадок обрабатывают при перемешивании и температуре 60–70 °С раствором азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л, полученный раствор разбавляют в два раза дистиллированной водой и осаждают висмут при перемешивании и температуре 55 °С добавлением раствора карбоната аммония до pH раствора 0,9. Осадок промывают двукратно раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л при температуре 60 °С, сушат основной нитрат состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ при температуре 100 °С и прокаливают при 650 °С до оксида. Показано, что предварительный перевод оксонитрата висмута в оксокарбонат позволяет получать мелкокристаллический оксид висмута и устранить выделение в атмосферу оксидов азота.

Ключевые слова: *гидрометаллургическая переработка; висмутистый свинец; оксид висмута; азотная кислота; карбонат аммония; основной нитрат висмута; прокаливание; квалификация «хч»*

OBTAINING BISMUTH OXIDE FROM LEAD BISMUTHITE

O.D. Sheina[1], A.S. Daminov[2], Y.M. Yukhin[1]*

[1]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
[2]OOO Rare Metals Plant LC, Novosibirsk Region, Russia
lesschein@yandex.ru

Hydrometallurgical processing of lead bismuthite with the formation bismuth oxide of chemically pure reagent grade is studied by means of X-ray and chemical analysis, as well as electron microscopy. Lead bismuthite processing was carried out by dissolving the alloy in nitric acid with the concentration 4.2 mol/L, containing carbamide 5.0 wt.% at a temperature of 80 °C. As a result of the addition of

ammonium carbonate to the solution until solution pH is 2.0–3.0, bismuth precipitates from the solution in the form of technical-grade basic bismuth nitrate. Bismuth-containing precipitate is treated with a 6.0 mol/L nitric acid solution during mixing at a temperature of 60–70 °C, the formed solution is diluted twice with distilled water, and bismuth is precipitated by adding ammonium carbonate solution to solution pH 0.9 under mixing at a temperature of 55 °C. The precipitate is washed twice with 0.1 mol/L nitric acid solution at a temperature of 60 °C, then basic nitrate with the composition $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ *is dried at a temperature of 100 °C and calcined at 650 °C to form the oxide. It is shown that preliminary conversion of bismuth oxonitrate to oxocarbonate makes it possible to obtain finely crystalline bismuth oxide eliminating the release of nitrogen oxides into the atmosphere.*

Keywords: *hydrometallurgical processing; bismuthic lead; bismuth oxide; nitric acid; ammonium carbonate; basic bismuth nitrate; calcination; chemically pure grade*

Введение

Оксид висмута широко используется при приготовлении катализаторов, оптических стекол, керамики, люминофоров, пигментов, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов [1], а мировое его потребление составляет 6,3 тыс. тонн в год [2]. Исходным сырьем для получения оксида висмута является металл марки Ви 1, содержащий не менее 98 % висмута и его получают в процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов [3]. При извлечении висмута из чернового свинца на стадии обезвисмучивания получают висмутистый свинец, содержащий 6–40 % висмута, и его перерабатывают обычно электролизом. Однако процесс электролиза длительный, а полученные продукты нуждаются в дальнейшей очистке от меди, серебра, мышьяка, теллура и других металлов.

В работе [4] показана целесообразность получения соединений висмута и свинца непосредственно из висмутистого свинца, минуя стадии получения чистых металлов. При этом висмутистый свинец растворяли в азотной кислоте с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида с целью разложения оксидов азота. При добавлении в раствор азотной кислоты карбамида (5–12 % от массы висмутистого свинца) в газовой фазе присутствуют N_2 и CO_2, а содержание оксидов азота не превышает 0,002–0,004 %. Полученный таким образом нитрат свинца был химически чистым, а металлический висмут содержал 98,9 % висмута и 1,08 % свинца.

В настоящей работе представлены данные по переработке свинца висмутистого с получением оксида висмута высокой чистоты, минуя стадию получения металлического висмута.

Переработка свинца висмутистого

В качестве исходного сырья в работе использовали свинцово-висмутистый сплав марки ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь», содержащий (в %): свинец – 92,0; висмут – 7,9; серебро – 0,00096; цинк – 0,00043; железо – 0,001; медь – 0,0003; кадмий – 0,00005. В результате растворения 3 кг свинцово-висмутового сплава в 12,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л в присутствии 150 г карбамида при температуре 80 °С в течение 4 ч получают раствор, содержащий 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты.

После растворения свинца висмутистого в азотной кислоте из раствора сначала осаждался висмут. Из рис. 1 видно, что практически полное осаждение висмута из раствора (до остаточной концентрации висмута 0,011 г/л) достигается после его нейтрализации раствором карбоната аммония с получением конечного значения pH 1,5–2,5. При pH 2 полученный таким образом осадок содержал 2,38 % свинца и 68,1 % висмута.

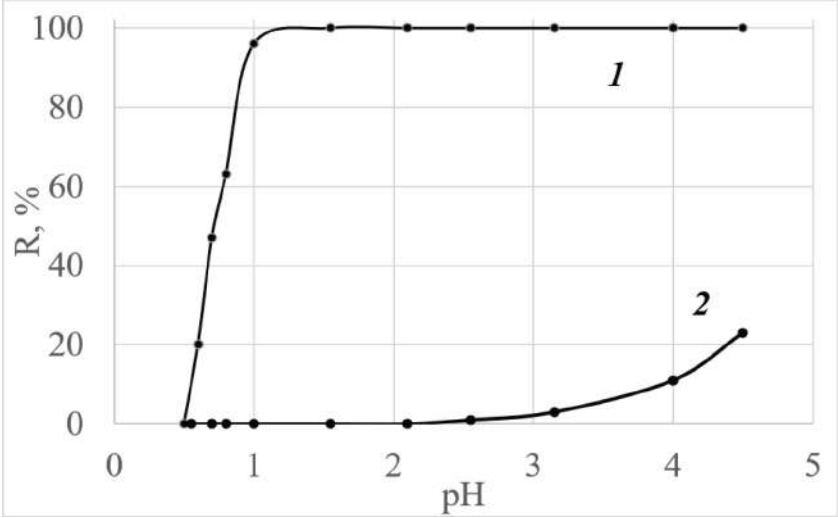


Рис. 1. Зависимость степени осаждения R (%) висмута (1) и свинца (2) из азотнокислых растворов от pH

Очистка висмутового осадка от свинца может быть проведена в результате его промывки водой нагретой до 60 °С. Так, при промывке данного осадка водой при весовом отношении осадок : вода равном 5 имеет место перекристаллизация осадка и свинец переходит в раствор. При этом реакция перекристаллизации имеет следующий вид:

$$[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O \rightarrow [Bi_6O_6(OH)_3](NO_3)_3 + 3H^+ + 3NO_3^- \quad (1)$$

Содержание свинца в промывном растворе составляет 4,0 г/л, а висмута 0,022 г/л. Осадок содержит 76,5 % висмута и 0,11 % свинца.

Висмутсодержащий осадок в количестве 330 г обрабатывали 750 мл 6,0 моль/л азотной кислоты при перемешивании и температуре 60–70 °С в течение 2 ч. 700 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л свободной

азотной кислоты, фильтровали и разбавляли в два раза дистиллированной водой. Висмут очищали от примесей металлов добавлением 2,5 моль/л раствора карбоната аммония до pH 0,9 при температуре 55 °С. При этом образуется легко фильтрующийся осадок висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, который промывали двукратно раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л при температуре 60 °С и сушили при 100 °С.

По данным РФА полученный осадок представляет собой оксогидроксонитрат висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (дифракционные максимумы при d/n 7,55, 3,78, 3,29, 2,63, 2,18 и 1,73 ε). Кристаллическая структура этого соединения была исследована Сандвеллем [5]. По данным электронной микроскопии (рис. 2, а) основной нитрат висмута, полученный в данных условиях, состоит из агрегатов короткопризматических кристаллов с наибольшим размером 1–5 мкм в базисной плоскости и толщиной 1–3 мкм.

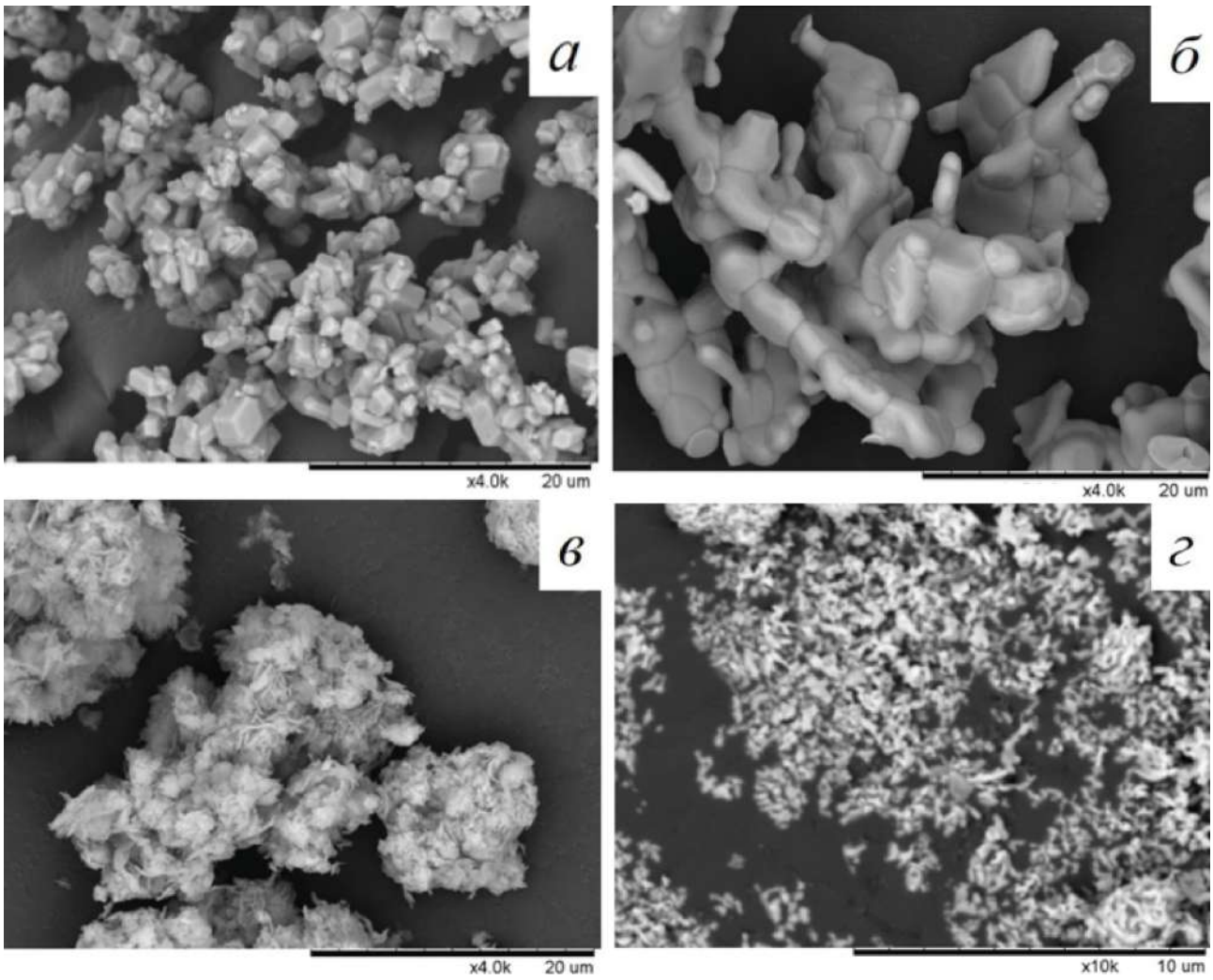


Рис. 2. Микрофотографии образцов оксогидроксонитрата висмута $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ (а), оксида Bi_2O_3, полученного его термическим разложением (б), оксокарбоната $(BiO)_2CO_3$ (в), полученного обработкой (а) раствором карбоната аммония и оксида Bi_2O_3, полученного термическим разложением оксокарбоната висмута (г)

В результате его прокаливания при 650 °С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % и с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты – < 0,005; хлориды –< 0,001; железо – 0,0009; 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». Удельная поверхность полученного оксида висмута составляет 0,56 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,82 $г/см^3$ и он представляет собой сростки оплавленных зерен размером 10–30 мкм (рис. 2б).

С целью получения мелкокристаллического оксида висмута и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота на стадии прокаливания основного нитрата рассмотрен вариант предварительного перевода оксогидроксонитрата висмута в основной карбонат в результате обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута, равном 0,55.

В результате прокаливания данного основного карбоната (рис. 2в) при (380±20) °С в течение 5 ч получен оксид висмута, представляющий собой оплавленные частицы размером 0,5–0,7 мкм (рис. 2г). Удельная поверхность оксида висмута в данном случае равна 4,52 $м^2/г$, а насыпная плотность 0,80 $г/см^3$.

Список литературы

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
2. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016–2024. Persistence Market Research. July, 2016.
3. Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 316 с.
4. Такежанов С.Т., Куанышева К.З., Пашков Г.Л., Куленов А.С., Гусева Е.А. Гидрометаллургическое разделение свинца и висмута. Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. 1978;53:76–83.
5. Sundvall B. Crystal and Molecular of Structure of Tetraoxotetra-hydroxobismuth(Ш) Nitrate Monohydrate, $Bi_6O_4(HO)_4(NO_3)_6 \cdot H_2O$. Acta Chem.Scand: A. 1979;219–224. doi:10.3891/acta.chem.scand.33a-0219

ПОЛУЧЕНИЕ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА – ВОСТРЕБОВАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*А.В. Обухова**, *П.Н. Кузнецов, В.А. Сафин,*
Л.И. Кузнецова, Е.С. Каменский, С.С. Косицына

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

lab9team@icct.krasn.ru

Игольчатый кокс – это особый вид нефтяного или пекового угольного кокса с развитой анизотропной структурой, ключевого сырья для производства графитированных электродов марки ЭГСП/UHP (Ultra High Power), необходимых для производства высокосортных марок стали в электродуговых сталеплавильных печах. По этой технологии выплавляется свыше 30% всех производимых сталей. Процесс термического сольволиза угля связан с возможностью селективного получения полициклических ароматических углеводородов - сырья для производства кокса с развитой анизотропной структурой. В данной работе продукт сольволиза угля – пек, получен путем термического растворения каменного угля в бинарной смеси смолы коксования и тяжелого газойля каталитического крекинга. Методом сольвентного фракционирования с применением ряда растворителей из пека выделены растворимые фракции.

Охарактеризован элементный и групповой состав фракций, по ИК-Фурье спектрам определены показатели молекулярного строения. Изучены термические превращения фракций в двух-стадийном процессе коксования. При температуре 475 °С получен анизотропный "зеленый кокс". При последующем коксовании при температуре 1100 ºС получен кокс, морфология которого определялась групповым составом выделенных из пека фракций. Показано, что из толуолрастворимых и тетрагидрофуранрастворимых фракций формируется кокс с крупноигольчатой микротекстурой с некоторым включением крупноволокнистой. Пиридинрастворимая фракция образует кокс с мелковолокнистой микротекстурой, присутствуют фрагменты мозаики.

Ключевые слова: *игольчатый кокс; термический сольволиз; пек; анизотропная структура; графитированные электроды; двухстадийное коксование; сольвентное фракционирование; микротекстура кокса*

PRODUCTION OF NEEDLE COKE – A MATERIAL IN HIGH DEMAND FOR NON-FERROUS METALLURGY

A.V. Obukhova, P.N. Kuznetsov, V.A. Safin,*
L.I. Kuznetsova, E.S. Kamensky, S.S. Kositsyna

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center" of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

lab9team@icct.krasn.ru

Needle coke is a special type of petroleum or pitch coal coke with a developed anisotropic structure, a key raw material for the production of graphitized electrodes of the EGSP/UHP (Ultra High Power)

brand, necessary for the production of high–grade steel grades in electric arc steelmaking furnaces. Over 30% of all produced steels are produced using this technology.

The process of thermal solvolysis of coal is associated with the possibility of selective production of polycyclic aromatic hydrocarbons, raw materials for the production of coke with a developed anisotropic structure. In this work, the coal solvolysis product, pitch, is obtained by thermally dissolving coal in a binary mixture of coking resin and heavy gas oil from catalytic cracking. Soluble fractions were isolated from pitch by solvent fractionation using a number of solvents.

The elemental and group composition of the fractions is characterized, and the parameters of the molecular structure are determined using the IR-Fourier spectra. Thermal transformations of fractions in a two-stage coking process have been studied. An anisotropic "green coke" was obtained at a temperature of 475 °C. Upon subsequent coking at a temperature of 1100 °C, coke was obtained, the morphology of which was determined by the group composition of the fractions isolated from the pitch. It is shown that toluene-soluble and tetrahydrofuran-soluble fractions form coke with a coarse-needle microtexture with some inclusion of coarse-fiber. The pyridine-soluble fraction forms coke with a fine-fibrous microtexture, and mosaic fragments are present.

Keywords: *needle coke; thermal solvolysis; pitch; anisotropic structure; graphitized electrodes; two-stage coking; solvent fractionation; coke microtexture*

Введение

Игольчатый кокс является одним из важных материалов химического производства, который используется при производстве различных графитированных материалов. Наиболее масштабное применение он получил в производстве графитовых электродов, способных выдерживать сверхвысокие токовые нагрузки при выплавке высококачественной стали в электродуговых печах.

Структура игольчатого кокса содержит слоистые пластинчатые образования, сформированные плотноупакованными плоскими периконденсированными ароматическими молекулами. В основе технологии его получения лежит двухстадийный процесс коксования высокоароматических углеводородных фракций. Первая стадия осуществляется в режиме замедленного коксования, в ходе которой в жидкофазной среде формируются мезофазные углеродные структуры с последующим их превращением в анизотропный полукокс ("зеленый кокс"). Последний при высокой температуре (выше 1000 °С) образует игольчатый кокс.

Основным сырьем для получения игольчатого кокса служат остаточные фракции первичной и вторичной переработки нефти, каменноугольная смола и выделенные из нее пеки. К сырью предъявляются жесткие требования по составу: оно должно иметь высокое содержание ароматических и полиароматических углеводородов (ароматичность 60−85%), низкое содержание хинолин-нерастворимых веществ, серы, металлов, золы, повышенную температуру начала кипения. Благоприятными компонентами являются нафтеновые и нафтено-ароматические углеводороды,

которые, стабилизируя образующиеся радикальные частицы, предотвращают развитие процессов коксования, что способствует формированию мезофазы.

Альтернативным источником полиароматического сырья могут служить продукты термического растворения углей при невысокой температуре, которые содержат, в основном, полиароматические углеводороды. В работах [1-3] показано, что обеззоленный пекоподобный продукт HyperCoal, получаемый путем терморастворения угля в среде бициклических ароматических растворителей при температуре 380-400 ºС, можно использовать для производства связующих веществ и различных углеродных материалов, в т.ч. анодов и волокон. Авторы [4, 5] получали полиароматические вещества путем растворения битуминозных углей при 400-420 °С с использованием в качестве растворителя антраценового масла. Было показано, что продукты терморастворения по составу и свойствам могут использоваться в качестве сырья для производства анодов, волокон, других ценных углеродных и композициоых материалов.

В наших работах [6, 7] хинолин-растворимые полиароматические вещества получали путем жидкофазной солюбилизации каменных углей при умеренной температуре 350-380 °С с использованием в качестве растворителей технических высококипящих углеводородных фракций угольного и нефтяного происхождения. Полученные продукты представляли пекоподобные вещества с температурой размягчения 82-90 °С. По данным ИК и ^{1}Н и ^{13}С ЯМР спектроскопии особенности их молекулярного строения определялись типом используемого растворителя и угля. Установлено, что для низкотемпературного процесса получения полиароматических веществ предпочтительны каменные угли марки ГЖ.

В докладе представлены результаты изучения комплексом химических и физических методов состава и строения сольвентных фракций выделенных из пека - продукта термического растворения каменного угля в среде высококипящих технических растворителей. Охарактеризовано морфологическое строение полученных из них коксов.

Процесс термического растворения каменного угля Чаданского месторождения в бинарной смеси смолы коксования (СК) и тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) проводили в автоклаве при массовом соотношении уголь:СК:ТГКК = 1:1:1, температуре 380 °С и давлении не превышающем 3,0 МПа в течение 1 часа. По окончании реакции температуру снижали, содержимое автоклава в расплавленном виде выгружали и охлаждали, получая экстракт из которого путем отгонки дистиллятной фракции с температурой кипения до 280 °С получали пек.

Растворимые фракции из пека выделяли методом сольвентного фракционирования, путем экстракции толуолом, тетрагидрофураном и пиридином в аппарате Сокслетта. Полученный раствор отфильтровывали от нерастворимого остатка,

растворитель отгоняли в ротационном испарителе, остаток высушивали в вакуумном сушильном шкафу.

Коксование фракций проводили в две стадии. Низкотемпературную стадию карбонизации осуществляли в режиме замедленного коксования при температуре 475 °С и давлении около 8 атм, в трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Навеску фракции помещали в реактор, систему продували азотом для удаления воздуха, после чего нагревали со скоростью 5 °С/мин с последующей изотермической выдержкой в течение 5 ч. После окончания реакции отключали нагрев печи, реактор охлаждали в слабом потоке азота. Продукт низкотемпературной карбонизации («зеленый кокс») подвергали высокотемпературному коксованию в керамических тиглях в муфельной печи (печь BR-17, Brother Furnace, Китай) при 1100 ºС в инертной атмосфере в течение 1 ч.

Групповой состав пека и фракций определяли путем их последовательной обработки органическими растворителями выделяя следующие фракции: гексанрастворимую (ГР), гексаннерастворимую-толуолрастворимую (ГНР-ТР), толуолнерастворимую-хинолинрастворимую(ТНР-ХР) и хинолинненрастворимую (ХНР).

Анализ элементного состава веществ осуществляли на анализаторе CHNS-analyzer (Vario EL Cube, Germany). Показатели молекулярного строения выделенных фракций определяли по ИК-Фурье спектрам, которые записывали на спектрометре Bruker Tensor-27 IRFT в диапазоне частот от 4000 до 400 $см^{-1}$.

Анализ микротекстуры углеродных образцов осуществляли с использованием оптической микроскопии в плоско поляризационном свете (микроскоп Альтами МЕТ 1С). Для анализа готовили аншлифы, наблюдаемую микротекстуру сравнивали визуально со стандартами, приведенными в ГОСТ 26132-84 ”Коксы нефтяные и пековые”.

Выходы пека из экстракта составлял 85,3 %, жидкой фракции 14,1 %, газов 0,6%. Выходы толуолрастворимой фракции (ТР) из пека составлял 68 %, ТГФ-растворимой – 70%, пиридинрастворимой (ПР) - 91 %.

По данным элементного анализа содержание углерода в пеке составляет 89,6 мас.%, водорода 5,8, азота 1,2, серы 1,4 и кислорода 2,0, отношение Н/С составляло 0,77 (табл. 1). В выделенных фракциях, наблюдалось антибатное изменение концентрации углерода и водорода по сравнению с пеком, соответственно увеличивался параметр Н/С.

По данным группового анализа во всех выделенных фракциях присутствуют ГР и ГНР-ТР вещества (табл. 2). Уменьшение содержания полученных компонентов наблюдается в ряду ТР>ТГФР>ПР. В ТГФР и ПР фракциях присутствует ТНР-ХР вещества, наибольшее их содержание установлено для ПР фракции.

Таблица 1.

Элементный состав пека и выделенных фракций

Фракции	Элементный состав, мас. %					H/C, ат.
	C	H	N	S	O*	
Пек	89,6	5,8	1,2	1,4	2,0	0,77
ТР	88,4	6,1	1,9	0,4	3,2	0,80
ТГФР	87,9	7,2	1,5	0,5	2,9	0,98
ПР	88,5	6,7	1,1	1,0	2,7	0,90

Таблица 2.

Групповой состав ПТР и выделенных из них растворимых фракций

Фракции	Групповой состав, мас. %			
	ГР	ГНР-ТР	ТНР-ХР	ХНР
Пек	36,3	22,7	33,5	7,5
ТР	61,5	38,5	отсут.	отсут.
ТГФР	58,4	36,5	5,1	отсут.
ПР	39,2	24,6	36,2	отсут.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что пек и выделенные их него фракции имеют достаточно высокую ароматичность по углероду (0,73-0,80) и водороду (0,34-0,52). Для выделенных фракций наблюдается заметное увеличение доли концевых CH_3 групп и орто-замещённых ароматических колец.

На рис. 1 приведены микрофотографии коксов, полученных из выделенных фракций. Микротекстура коксов полученных из ТР и ТГФР-фракций (рис.1 а,б) представляет крупные сложенные пластинчатые образования. Тип микротекстур можно отнести к непрерывной складчатой пластинчатой анизотропии, формируется кокс с крупноигольчатой микротекстурой с шириной волокон более 3,0 мкм и длиной более 600 мкм с некоторым включением крупноволокнистой (лепестковой). Пиридин-растворимая фракция (рис. 1 в), содержащая в составе 36,2 % толуолнерастворимых-хинолинрастворимых веществ, которые относят к карбеновым поликонденсированным молекулам с широким распределением по степени конденсированности и молекулярной массе, образуют коксы с весьма мелковолокнистой микротекстурой, присутствуют фрагменты мозаики. Можно предположить, что присутствие в сырье ароматических молекул с большой молекулярной массой затрудняет их диффузионную подвижность, и препятствует формирование протяженных анизотропных структур.

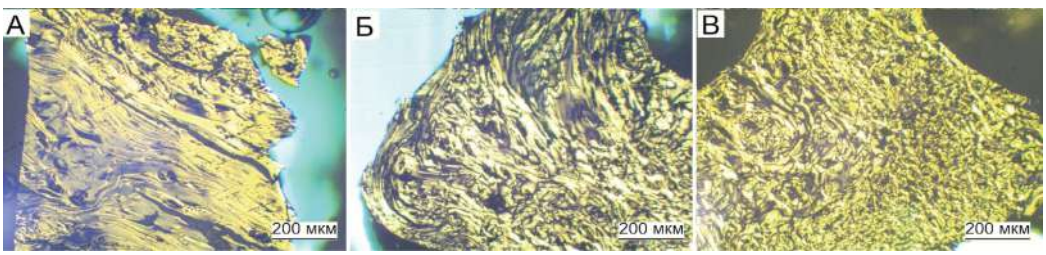


Рис. 1. Оптические снимки коксов полученных из сольвентных фракций:
(А) - толуол-растворимой; (Б)- ТГФ-растворимой; (В)- пиридин-растворимой.

Таким образом, показано, что с применением метода сольвентного фракционирования из пека - продукта термического сольволиза угля выделены растворимые фракции. При экстракции неполярным растворителем (толуолом) выход растворимой фракции составил от 68%, в случае полярных растворителей выход увеличивался до 70-91 %. Охарактеризован групповой состав сольвентных фракций. Показано, что в ТГФР и ПР фракциях присутствует ТНР-ХР вещества, наибольшее их содержание установлено для ПР фракции.

Молекулярное строение фракций по данным ИКС зависит от дипольного момента растворителя, который применялся для их извлечения. Пиридин, имеющий дипольный момент 7,9, позволял получить максимальный выход экстрактивных фракций. Увеличение выхода, по сравнению с ТР-фракцией, вероятно происходит за счет извлечения дополнительного количества полиароматических углеводородов, о чем свидетельствует более высокое значение показателей C_{ar} и H_{ar}.

Показано, что из ТР и ТГФР фракций формируется кокс с крупноигольчатой микротекстурой с некоторым включением крупноволокнистой (лепестковой). Пиридинрастворимые фракции образуют коксы с мелковолокнистой микротекстурой, присутствуют фрагменты мозаики. Важно отметить, что пиридинрастворимая фракция содержит толуолнерастворимые-хинолинрастворимые вещества. Последние относят к карбеновым поликонденсированным молекулам с большой величиной молекулярной массы, что вероятно ограничивает их диффузионную подвижность, и не обеспечивает формирование протяженных анизотропных структур.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-43-03001) и Фонда науки и технологии Монголии. Химический элементный анализ выполнен в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН по проекту FWES-2026-0004 с использованием оборудования Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Hamaguchi M., Okuyama N., Shishido T., Sakai K., Komatsu N., Kikuchi N., Inoue T., Koide J., Kasahara H. Prebaked Anode from Coal Extract (3) - Carbonization Properties of Hypercoal and Its Blends with Binder Pitch. Light Metals. 2012; 1219-1221.
2. Shimanoe H., Mashio T., Nakabayashi K., Inoue T. Manufacturing spinnable mesophase pitch using direct coal extracted fraction and its derived mesophase pitch based carbon fiber. Carbon. 2020;158:922-929.
3. Yang J., Nakabayashi K., Miyawaki J., Yoon S.H. Preparation of pitch based carbon fibers using Hyper-coal as a raw material. Carbon. 2016. V. 106. P. 28-36.

4. Craddock J.D., Rantell T.D., Hower J.C., Whitlow D.T., Wiseman J., Weisenberger M.C. Anode coke from coal – A low cost approach. Fuel. 2017;187:229-241.
5. Thompson C., Frank G., Edwards V., Martinelli M., Vego A. Mesophase pitch-based high performance carbon fiber production using coal extracts from mild direct coal liquefaction. Carbon. 2024;226:119212.
6. Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I. Solvolysis of Bituminous Coal in Coal- and Petroleum-Derived Commercial Solvents. ACS Omega. 2020;5:14384-14393.
7. Kuznetsov P., Avid B., Kuznetsova L., Fan X., Xu J.-F., Kamenskiy E., Lyrschikov S. Comprehensive Characterization of the Molecular Structure and Properties of Pitch-like Products from Coal Dissolution at Mild Temperature Using Heavy Solvents of Coal and Petroleum Origin. Materials. 2025;18:1660-1679.

ПРОБЛЕМЫ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ L-SX-EW

Н.Е. Якушев, Н.В. Сизикова*

Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», Усть-Каменогорск, Республика Казахстан
nikita.yak211290@gmail.com

Рассмотрены основные примесные компоненты продуктивных растворов (ПРВ) кучного выщелачивания меди – железо, марганец, хлорид-ион, алюминий, кальций, магний, коллоидный кремнезём и глинистые минералы – и их негативное влияние на стадии жидкостной экстракции (SX) и электролиза (EW) в технологии L-SX-EW. Показано, что негативное воздействие примесей реализуется через два различных механизма: химический и физический перенос. Замкнутость водооборота придаёт проблеме накопительный характер: примеси, не извлекаемые органической фазой, циркулируют и концентрируются в системе от оборота к обороту. Систематизированы механизмы негативного воздействия – от crud-образования и кристаллизации гипса на стадии SX до паразитных электродных реакций, пассивации анода и окислительной деградации экстрагента на стадии EW, – а также обобщены основные методы контроля: подбор селективных экстрагентов, промывка нагруженной органики, обработка бентонитом.

Ключевые слова: *кучное выщелачивание; жидкостная экстракция; электролиз; продуктивный раствор; примеси; медь; L-SX-EW; crud*

PROBLEMS RELATED TO THE NEGATIVE IMPACT OF IMPURITIES IN PREGNANT LEACH SOLUTIONS IN L-SX-EW TECHNOLOGY

N.E. Yakushev, N.V. Sizikova*

Branch of the State Enterprise “National Center for KPMR of the Republic of Kazakhstan” “VNIItsvetmet,” Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan
nikita.yak211290@gmail.com

The main impurity components of copper heap leach pregnant leach solutions (PLS) – iron, manganese, chloride ions, aluminum, calcium, magnesium, colloidal silica, and clay minerals – and their adverse effects on the solvent extraction (SX) and electrowinning (EW) stages in L-SX-EW technology are examined. It is demonstrated that the negative impact of impurities occurs via two distinct mechanisms: chemical and physical transfer. The closed-loop water circuit gives the problem a cumulative nature: impurities not extracted by the organic phase circulate and concentrate in the system from cycle to cycle. The mechanisms of adverse effects are systematized – ranging from

crud formation and gypsum crystallization at the SX stage to parasitic electrode reactions, anode passivation, and oxidative degradation of the extractant at the EW stage – and the main control methods are summarized, including the selection of selective extractants, scrubbing of loaded organic phase, and bentonite treatment.

Keywords: *heap leaching, solvent extraction, electrowinning, pregnant leach solution, impurities, copper, L-SX-EW, crud.*

Введение

В последние десятилетия в мировой и отечественной практике гидрометаллургии меди наблюдается тенденция к вовлечению в переработку не только окисленных, но и сложных, забалансовых и смешанных медных руд. Это неизбежно приводит к усложнению солевого состава продуктивных растворов выщелачивания (PLS/ПРВ). Технология L-SX-EW (Leaching – Solvent Extraction – Electrowinning) является наиболее эффективным методом получения меди из бедных растворов, однако её экономическая и технологическая эффективность зависит от поведения сопутствующих примесей [1].

По имеющимся оценкам, гидрометаллургическим способом в настоящее время перерабатывается около 20 % медьсодержащего сырья в мире, что обусловлено сравнительно низкими капитальными затратами и меньшей экологической нагрузкой по сравнению с пирометаллургическим переделом [2].

Принципиальная особенность технологии L-SX-EW – замкнутость водооборота: обеднённый по меди рафинат после стадии экстракции возвращается на орошение штабеля, а часть электролита после электролиза возвращается на стадию реэкстракции. Вследствие этого любая примесь, переходящая в раствор при выщелачивании на последующих переделах, накапливается в обороте, постепенно ухудшая технологические показатели всего цикла.

Источники и накопление примесей в замкнутом цикле L-SX-EW

При сернокислотном выщелачивании в раствор наряду с медью переходит комплекс сопутствующих компонентов, состав и концентрация которых определяются минералогией руды и вмещающих пород: железо (из оксидов, гидроксидов и сульфидов), марганец (из оксидных минералов), алюминий, кальций и магний (из карбонатов и алюмосиликатов), а также хлорид-ион – при наличии его в исходном сырье или в оборотной воде.

Железо является основной примесью в большинстве ПРВ. Несмотря на высокую селективность современных экстрагентов, при высоких концентрациях Fe происходит его частичная соэкстракция.

Отдельную группу образуют тонкодисперсные алюмосиликатные минералы – глины (каолинит, монтмориллонит) и слюды (мусковит), выносимые фильтрационным потоком из штабеля вместе с ПРВ.

Поскольку рафинат возвращается на орошение штабеля, компоненты, не извлекаемые органической фазой (Mn, Cl, Ca, Al, Mg), накапливаются от оборота к обороту [3, 4].

Основные примесные компоненты продуктивного раствора выщелачивания, а также их негативное воздействие представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Основные примесные компоненты ПРВ и стадии их негативного воздействия

Примесь	Основной источник в руде	Стадия воздействия	Основной негативный эффект
Fe^{2+}/Fe^{3+}	оксиды, гидроксиды, сульфиды	SX + EW	соэкстракция, снижение выхода по току
Mn	оксидные и силикатные минералы	EW	образование MnO_2 или окисление до MnO_4^-, химическая деградация экстрагента
Cl	вмещающие породы, оборотная вода	EW	коррозия оборудования
Al, Mg, Ca	алюмосиликаты, карбонаты	SX + EW	кристаллизация гипса, забивка оборудования, рост вязкости растворов
SiO_2 (коллоидный/ гелевый)	кварц, силикаты, глины	SX	crud, стабильные эмульсии, потери экстрагента
глинистые минералы	глинистые прослои во вмещающих породах	SX	межфазные crud-отложения, замедление разделения фаз

Влияние примесей на стадию жидкостной экстракции

Современные оксимные экстрагенты (LIX 984N, серия ACORGA и их аналоги) обладают высокой, но не абсолютной селективностью по меди относительно железа. Повышенное содержание железа и падение меди в продуктивном растворе выщелачивания увеличивают соэкстракцию железа, что снижает полезную ёмкость органической фазы по меди.

Накопление в циркулирующем ПРВ сульфатов алюминия и магния (до десятков граммов на литр) резко повышает плотность и кинематическую вязкость водной фазы. В густом, вязком растворе может снизиться скорость диффузии ионов меди к поверхности капель экстрагента, вследствии этого предполагается падение скорости реакции, и медь не успевает полностью перейти в органику за время перемешивания в миксере, а также увеличивается время разделения фаз. Не успевшие отделиться микрокапли органики уходят вместе с рафинатом обратно в кучу. Это прямые потери дорогостоящего реагента.

Тонкодисперсные частицы и коллоидный кремнезём являются одними из важных параметров в образовании устойчивой межфазной эмульсии (crud). Данные примеси накапливаются на межфазной границе капель дисперсной фазы, где они

одновременно смачиваются органическим и водным растворами, стабилизируют эмульсию и препятствуют коалесценции капель. Практическими следствиями этого являются: увеличение времени разделения фаз в отстойниках, а также физической перенос других примесей в контуры реэкстракции и электролиза [5].

Влияние примесей на стадию электролиза

Железо. Присутствие в электролите одновременно Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к возникновению паразитного окислительно-восстановительного цикла на электродах (1)–(2):

$$\text{катод: } Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (1)$$

$$\text{анод: } Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+} \quad (2)$$

Часть тока расходуется не на осаждение меди, а на этот цикл, что снижает выход по току и повышает удельный расход электроэнергии [6].

Марганец. Марганец не извлекается оксимами, но может переноситься в контур электролиза за счёт механического захвата водной фазы органикой – по аналогии с хлоридом. Попав в электролит, марганец окисляется на поверхности анода за счёт высокого анодного потенциала, характерного для процесса электролиза меди: часть Mn^{2+} окисляется до нерастворимого диоксида марганца (MnO_2), часть – предположительно, до более высоких степеней окисления, вплоть до растворимого перманганат-иона. Пока MnO_2 удерживается на поверхности анода, он может вызывать его частичную пассивацию. Перманганат-ион – сильный окислитель; возвращаясь с отработанным электролитом на стадию реэкстракции, он способен окислять оксимную группу экстрагента [7].

Хлорид-ион. Малые концентрации Cl^- (единицы – десятки мг/л) традиционно считаются благоприятными: они способствуют формированию более плотного и пластичного катодного осадка. Однако при превышении около 30–50 мг/л создаётся риск коррозии оборудования и выделения газообразного хлора на аноде, что является одновременно технологической и промышленно-санитарной проблемой. Также из-за большого количества хлора создаётся риск того, что медный катодной осадок плотно прилипнет к стальному катоду, значительно затрудняя сдирку.

Кремний и глинистые частицы. Увлечённые из SX тонкодисперсные твёрдые частицы и коллоидный кремнезём, попадая в электролит, способствуют формированию шероховатых, узловатых осадков и локальному захвату примесей в структуру катода, что снижает сортность катодной меди.

Методы контроля и снижения негативного влияния примесей

Обобщение рассмотренных данных позволяет выделить несколько взаимодополняющих направлений контроля примесного состава в цикле L-SX-EW:

1. Подбор экстрагента с повышенной селективностью по Cu/Fe, а также использование специальных присадок для подавления кремния (коагулянтов для коллоидного кремнезёма) [8].
2. Поскольку марганец, хлориды, а также макрокомпоненты пустой породы (алюминий, магний и кальций) переносятся в основном за счёт механического захвата микрокапель водной фазы, одним из решений выступает обязательное внедрение стадии промывки нагруженной органики. В дополнительной камере смесителя-отстойника органическая фаза промывается подкисленной водой. Эта процедура вытесняет захваченные капли грязного продуктивного раствора и гарантирует, что в контур реэкстракции поступит очищенная органика.
3. Образующийся crud непрерывно выводится со дна отстойников и подвергается центрифугированию для возврата захваченной органической фазы в рабочий цикл.
4. Периодическая обработка циркулирующей органики активированным бентонитом удаляет накопившиеся поверхностно-активные продукты её деградации и восстанавливает коалесцирующую способность фазы.
5. При больших содержаниях таких примесей, как алюминий, магний, железо, единственным рабочим способом решения данной проблемы является частичный или полный вывод части рафината из замкнутого цикла.
6. Регулярный аналитический контроль состава ПРВ, рафината и электролита во всех контурах.

Заключение

Показано, что негативное воздействие примесного состава ПРВ в технологии L-SX-EW реализуется через два принципиально разных механизма – химическую соэкстракцию (в первую очередь железа) и физический перенос с увлечённой водной фазой (марганец, хлорид, макрокомпоненты пустой породы, взвешенные частицы), – и что оба механизма усугубляются замкнутостью водооборота, придающей проблеме накопительный, а не разовый характер. На стадии SX эти примеси прежде всего ухудшают разделение фаз и провоцируют crud-образование, а на стадии электролиза – вызывают паразитные электродные реакции, пассивацию анода и окислительную деградацию экстрагента, снижая выход по току и качество катодной меди. Эффективный контроль возможен только при комплексном воздействии на всех переделах – от подбора селективного экстрагента до промывки нагруженной органики и вывода части рафината из цикла.

Список литературы

1. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 346 с.

2. Wang H.-D., Li Y.-B., Wang B., Wang X.-Y. Fundamental Study of Different Impurity Ions on Chalcopyrite Leaching Process. Met. Mine. 2018;47:99.
3. Абдылдаев Н., Кенжалиев Б., Койжанова А., Магомедов Д., Ерденова М. Исследование поведения примесных элементов при химическом выщелачивании медного сырья. Academic Scientific Journal of Chemistry. 2026;(2):209–223. https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.373
4. Valenzuela-Elgueta J., Delgado A.V., Ahualli S. Fundamentals of copper(II) adsorption on phyllosilicate minerals relevant to crud formation in solvent extraction from heap leach liquors. Hydrometallurgy. 2025;231:106409. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106409
5. Chepushtanova T., Yessirkegenov M., Mamyrbayeva K., Akcil A., Gaipov T. Extraction of copper from pregnant leach solution (PLS) and reduction of crud formation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2025;46(4):479–491. https://doi.org/10.1080/08827508.2024.2340545
6. Subbaiah T., Das S.C. Effect of some common impurities on mass transfer coefficient and deposit quality during copper electrowinning. Hydrometallurgy. 1994;36(3):271–283. https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90026-4
7. Tiandrawan V. The role of manganese in the electrowinning of copper and zinc: PhD thesis. Australia: Murdoch University, 2010.
8. Valenzuela-Elgueta J., Delgado A.V., Ahualli S. Effect of cationic surfactant addition on the electrokinetics and stability of silica/kaolinite suspensions in copper hydrometallurgy conditions. Minerals Engineering. 2021;169:106958. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106958
9. Якушев Н.Е., Сизикова Н.В. Оценка влияния обработки деградированной органической фазы природными сорбентами на время разделения фаз. Наука и техника Казахстана. 2026;(2):393–403. https://doi.org/10.48081/BGQF2239

ОТВАЛЬНЫЕ ХВОСТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НАДЕЖДИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА ИМЕНИ Б.И. КОЛЕСНИКОВА КАК ИСТОЧНИК ПЕРСПЕКТИВНОГО СЫРЬЯ

П.Г. Паймушкин, А.С. Ростов, П.В. Малахов, Б.Ф. Фидаров

ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
PaymushkinPG@nornik.ru

В докладе описывается перспективная технология получения железного порошка с примесями цветных и драгоценных металлов, а так же железокальциевого кека при переработке отвальных хвостов гидрометаллургической переработки.

Ключевые слова: *отвальные хвосты; гидрометаллургическое производство; Надеждинский металлургический завод; железный порошок; железокальциевый кек; цветные металлы; драгоценные металлы; переработка минерального сырья*

HYDROMETALLURGICAL WASTE TAILINGS FROM THE NADEZHDA METALLURGICAL PLANT NAMED AFTER B.I. KOLESNIKOV AS A PROMISING RAW MATERIAL SOURCE

P.G. Paymushkin, A.S. Rostov, P.V. Malakhov, B.F. Fidarov

Polar Division of PJSC MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Russia
PaymushkinPG@nornik.ru

This report describes a promising technology for producing iron powder containing impurities of nonferrous and precious metals, as well as iron-calcium cake, through the processing of tailings from hydrometallurgical operations.

Keywords: *waste tailings; hydrometallurgical production; Nadezhdinsky Metallurgical Plant; iron powder; iron-calcium cake; non-ferrous metals; precious metals; mineral raw materials processing*

С целью максимального извлечения ценных компонентов из медно-никелевых руд месторождений Талнахского рудного узла, на Талнахской обогатительной фабрике Заполярного филиала ПАО «ГМК «Норильский никель» реализована схема дообогащения пирротиновых хвостов. Получаемый металлосодержащий продукт, содержащий 0,8–1,5 % никеля направляется на Надеждинский металлургический завод имени

Б.И. Колесникова (НМЗ), где перерабатывается по гидрометаллургической технологии в цепочках аппаратов, включающих переделы автоклавно-окислительного выщелачивания, осаждения, флотационного разделения, дезинтеграции и нейтрализации. В результате чего, от переработки обогащенных хвостов обогатительной фабрики образуются три продукта: автоклавно-сульфидный концентрат с содержанием никеля до 10 %, направляемый на переработку в печи взвешенной плавки; комовая сера марки 9920 для реализации и отвальные хвосты, складируемые в хвостохранилище, текущий объем накопления которых в настоящее время превысил 45 миллионов тонн.

Гидрометаллургическое производство является высокозатратным производством в связи с необходимостью применения коррозионностойкого оборудования и дорогостоящих реагентов. Для осаждения и сульфидирования никеля из кислых сульфатных растворов после выщелачивания в автоклавах, применяется предварительно измельченный железнорудный окатыш, который составляет основную статью затрат данного производства.

Процесс осаждения и сульфидирования протекает по следующим реакциям:

$$Fe^0 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \uparrow,$$

$$H_2 + S^0 \rightarrow H_2S \uparrow,$$

$$H_2S + NiSO_4 \rightarrow NiS \downarrow + H_2SO_4.$$

Химический состав твердой фазы отвальных хвостов приведен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Химический состав пробы хвостов отвальных НМЗ (твердое). Основные компоненты и примеси.

Ni	Cu	Co	Fe	S	Ca	Mg	Al	Si
0.11	0.053	0.005	36.45	6.45	4.08	1.57	2.49	7.2

Таблица 2.

Химический состав пробы хвостов отвальных НМЗ (твердое). Драгоценные металлы.

Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Ag
0.21	1.15	0.205	0.080	0.028	0.030	0.60

Гранулометрический состав пробы хвостов отвальных (твердое) представлен на рисунке 1 и в таблице 3.

По данным РЭМ-РСМА материал образован частицами крупностью от долей микрон до 50 мкм. Размер подавляющего большинства частиц (порядка 80 % об.) не превышает первых микрон.

По данным рентгенофазового анализа основа твердой фазы отвальных хвостов НМЗ представлена гематитом. Идентифицируются малые содержания хлорита, гипса, бассанита, α-кварца, полевошпатного минерала ряда «альбит – анортит», следы слюды. Основу материала образует смесь гематита и сульфата кальция (ча-

стично гидратированного) (рисунок 1, б-г). Гематит представлен преимущественно микронными/субмикронными гранулами.

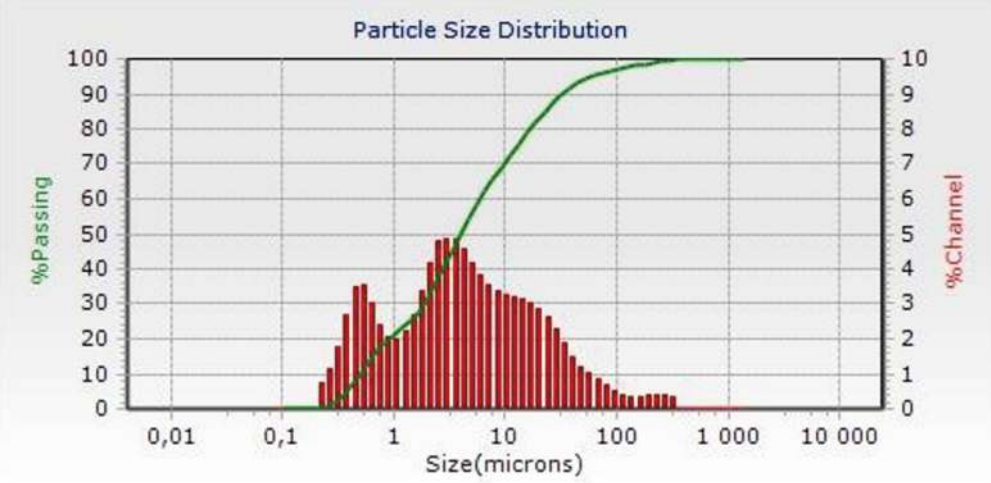


Таблица 3.

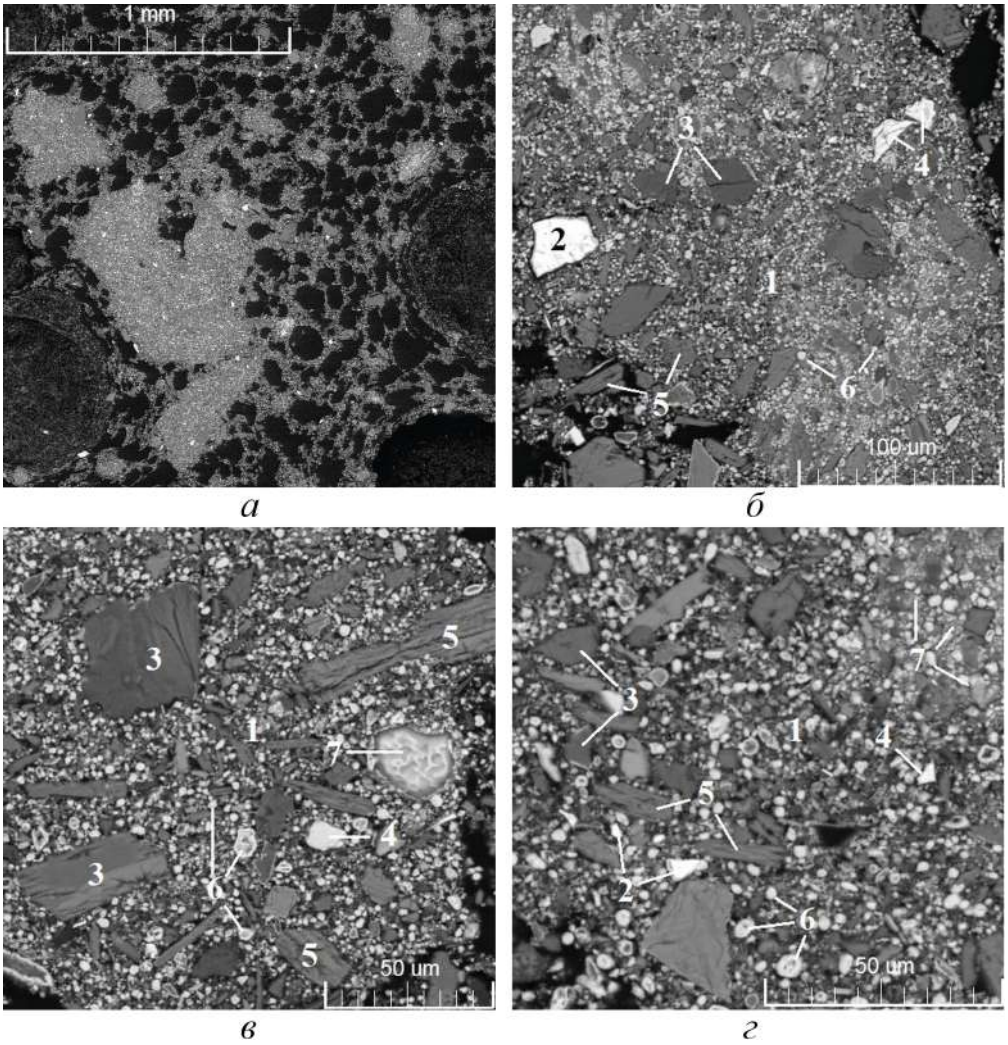
Гранулометрический состав пробы хвостов отвальных (твердое).

Класс, мкм	Содержание, %
≤1,0	21,14
≤2,0	31,73
≤5,0	56,25
≤10,0	70,71
≤20,0	83,21
≤30,0	89,20
≤40,0	92,22
≤45,0	93,18
≤71,0	95,89
≤100,0	97,16

Подчиненно (не более 15 % об.) в образце присутствуют частицы нерудных минералов (рисунок 2, б-г): магнетит (без примесей цветных металлов), силикатные/алюмосиликатные минералы (пироксены, КПШ, плагиоклазы, оливины) и диоксида кремния.

В зависимости от содержания цветных металлов и серы в поступающем на автоклавную переработку металлосодержащем продукте (обогащенных хвостах), для переработки требуется 30-33 кг\т окатышей железнорудных металлизированных и 4,0 кг\т лигносульфоната. Применяемые на переделе осаждения окатыши имеют в своем составе металлическое железо 84-86 %, общее – 90 %. Высокое содержание металлического железа сокращает удельный расход окатышей, а также повышает дальнейшее извлечение цветных и драгоценных металлов в автоклавно-сульфидный концентрат при флотационном разделении. При текущей цене на окатыши в 82 тыс. руб.\т (с учетом транспортно-логистических расходов) и годовой потребности в 20 тыс. тонн, затраты на окатыши превышают 1,6 млрд. рублей. Рост цен

на металлизованные окатыши снижают рентабельность гидрометаллургической технологии переработки и вынуждают к поиску альтернативных осадителей.



1 – тонкодисперсная многофазная основа материала, 2 – реликты сульфидных минералов, 3 – реликты силикатных/алюмосиликатных нерудных минералов, 4 – «первичный» магнетит, 5 – сульфат кальция, 6 – гематит, 7 – сера элементарная

Рис. 1. Общий вид (а) и строение (б-г) пробы отвальных хвостов.

Потенциал использования хвостов в качестве источника железа.

Для производства железнорудных окатышей используются магнетитовые, гематитовые и сидеритовые руды. При этом наиболее распространенной по объемам переработки является именно гематитовая руда (красный железняк). Гематитовые руды добывают в открытых карьерах буровзрывным методом с дальнейшим дроблением и измельчением. В рядовых железосодержащих рудах, используемых для доменной переработки, содержится от 25 до 50 % железа, что сопоставимо с содержанием железа в отвальных хвостах гидрометаллургической переработки.

У отвальных хвостов гидрометаллургической переработки есть неоспоримое преимущество – их не требуется добывать дробить и измельчать. Общее количе-

ство железа, содержащееся в образуемых хвостах в 10 раз больше необходимых объемов потребления, а содержащиеся в них цветные и драгоценные металлы добавляют привлекательность их переработке.



Рис. 2. Гематитовая руда.

Несмотря на то, что гематит обладает слабыми ферромагнитными свойствами, на железнорудных горно-обогатительных комбинатах широко используется схема многоступенчатой мокрой магнитной сепарации. Никель и кобальт, наряду с железом, также обладают магнитными свойствами и хорошо поддаются магнитной сепарации, что обеспечивает их селекцию в магнитный продукт. Увеличивая количество ступеней магнитной сепарации, можно достичь требуемого качества магнитного продукта, но при этом ожидается снижение извлечения никеля и кобальта в него. Преимуществом мокрых магнитных сепараторов является применение постоянных магнитов, которые не требуют значительных затрат на электроэнергию. Альтернативным вариантом мокрой магнитной сепарации является высокоградиентная магнитная сепарация (ВГМС), которая показывает хорошие результаты на минералах со слабовыраженными магнитными свойствами. Использование ВГМС показывает более высокую степень разделения шламистых магнитных и слабомагнитных минералов от немагнитных.

Эффективность применения ВГМС на шламистых концентратах, содержащих гематит доказана на заводе ООО «Ваньдун Чанши», провинции Аньхой в Китае. Высокоградиентный магнитный сепаратор с вращающимся кольцом SLon-1250 (рис.3), при содержании гематита в 1,004 % исходного концентрата, позволил получить содержание гематита 7,43 % в магнитном продукте с выходом магнитного продукта в 10,04 %. В комплексе с традиционными магнитными сепараторами удалось получить магнитный продукт, в котором содержание гематита увеличилось в 6,4 раза, при выходе в 13,3 % от общего количества концентрата.

Решения по обезвоживанию полученного магнитного продукта сводятся к его фильтрации на фильтр-прессе. Опыт применения пресс-фильтров показывает его преимущество перед керамическими фильтрами за счет сравнительно низких экс-

плуатационных расходов и устойчивой производительности на мелкодисперсном сырье. Немагнитную фракцию, содержащую преимущественно породные минералы (оксиды кремния, магния, кальция) и остатки гематита предлагается направлять на складирование в существующее хвостохранилище.



Рис. 3. Общий вид высокоградиентного магнитного сепаратора.

Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова проведена работа по совместной переработке отвальных хвостов и серной кислоты НМЗ, в результате лабораторных опытов путем выщелачивания и дальнейшей нейтрализацией известняком образуется железокальциевый кек пригодный к применению в качестве субстрата для беспочевенного рекультиванта. Внедрение гуматов на основе углей в полученный железокальцевый кек в лабораторных условиях позволило получить несколько видов почвогрунтов, которые показали перспективную возможность применения в качестве рекультивантов. В настоящее время ведется работа по подбору технологии получения железокальциевого кека с минимизацией стоимости его производства и с максимальным использованием существующего оборудования.



Рис. 4. Внешний вид рекультивантов. Слева направо: T2-N5B2 (минеральный кек, без добавления органики), E2-N27E2- гумат угля 7,5%), E2-N28E5 (бурый уголь <5 мм, 7%), E2-N28E6 (древесный уголь <5 мм, 7%), E2-N28E7 (каменный уголь <5 мм, 7%).

Дальнейшие процессы переработки кека магнитного продукта обеспечиваются в трубчатых вращающихся печах при температуре около 950 ˚С, где в качестве восстановителя возможно применение как газов реформинга метана, так и имеющиеся в наличии запасы штыба каменных углей. Особенностью применения последних является необходимость осуществления сухой магнитной сепарации для выделения золы каменных углей.

В начале 2026 года от компании ООО «Уголь инжиниринг» получен образец железного порошка, полученного путем восстановления гематита в среде монооксида углерода. Проведенные лабораторные опыты применения железного порошка для осаждения цветных металлов из сульфатного раствора, показали хорошие результаты, что подтверждает потенциальную возможность получения качественных железных порошков из отвальных хвостов гидрометаллургического производства.

Выводы

Информация, изложенная в данном докладе, описывает перспективную технологию получения железного порошка с примесями цветных и драгоценных металлов, а так же железокальциевого кека при переработке отвальных хвостов гидрометаллургической переработки. Описанные процессы не только извлекать ценные компоненты из хвостов, но также полностью обеспечить собственную потребность в дорогостоящем осадителе, получать субстрат для почвогрунтов, тем самым исключив необходимость складировать отвальную продукцию.

Список литературы

1. Успешное применение магнитных сепараторов SLon в проекте по удалению железа из полевого шпата в Лайане (Аньхой) (www.slonmagnetics.ru).
2. ТР 49156713.14.91-15-2023 «Технологический регламент. Технологическая подготовка производства. Технологические процессы гидрометаллургического участка цеха по производству элементарной серы № 1 Надеждинского металлургического завода имени Б.И. Колесникова. Приготовление пульпы осаждения цветных металлов», 2023. – 83 с.
3. «Разработка технологических решений для совместной утилизации серной кислоты НСК и отвальных хвостов в рамках гидрометаллургического передела замкнутого цикла»: Отчет по этапу 1 / И.В. Перминова. – Москва, 2026 – 323 с.
4. Данилова Н. И., Алексеев А. В., Шепель А. А. Организация процесса утилизации отходов на предприятиях цветной металлургии. 2017.
5. Атлас минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» / СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – 398 с.
6. Отчет о научно-исследовательской работе по теме: «Разработка экологически оптимизированного способа устранения и утилизации красного железооксидного пигмента из отвальных хвостов» (итоговый отчет). Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 2024. 180 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.А. Дедюхин, В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

dedyukhin67@yandex.ru

Рассмотрен подход к получению концентрированных растворов цветных металлов при гидрометаллургической переработке электродных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов. Показано, что технологический результат переработки может заключаться не только в очистке многокомпонентных растворов и сохранении лития в растворе, но и в получении отдельных металлсодержащих растворов, пригодных для дальнейшего выделения соединений меди, никеля, кобальта и марганца. Предложенная последовательность стадий включает предварительное селективное выщелачивание меди из электродного материала в аммонийно-карбонатной среде, сорбционное или экстракционное выделение меди с последующей десорбцией или реэкстракцией, янтарнокислотное выщелачивание катодного материала, экстракционное выделение кобальта системой Ali–SCN, извлечение марганца экстрагентом Р-507, а также сорбционное концентрирование никеля из остаточного раствора. Установлено, что в результате сорбционно-десорбционных и экстракционно-реэкстракционных стадий возможно получение концентрированных медь-, кобальт-, марганец- и никельсодержащих растворов, которые могут рассматриваться как самостоятельные жидкие полупродукты гидрометаллургической схемы переработки отработанных ЛИА.

Ключевые слова: *литий-ионные аккумуляторы; электродный материал; гидрометаллургическая переработка; цветные металлы; концентрированные растворы; десорбция; реэкстракция; сорбция; экстракция*

PRODUCTION OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF NON-FERROUS METALS DURING THE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF ELECTRODE MATERIALS FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

I.A. Dedyukhin, V.N. Rychkov, E.V. Kirillov*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

dedyukhin67@yandex.ru

An approach to obtaining concentrated solutions of non-ferrous metals during hydrometallurgical processing of electrode materials from spent lithium-ion batteries is considered. It is shown that the

technological result of processing may consist not only in the purification of multicomponent solutions and the retention of lithium in the aqueous phase, but also in the production of separate metal-containing solutions suitable for the subsequent recovery of copper, nickel, cobalt and manganese compounds. The proposed sequence of stages includes preliminary selective copper leaching from the electrode material in an ammonium carbonate medium, sorption or solvent extraction of copper followed by desorption or stripping, succinic acid leaching of the cathode material, solvent extraction of cobalt using the Ali–SCN system, manganese extraction with P-507, and sorption concentration of nickel from the residual solution. It was found that concentrated copper-, cobalt-, manganese- and nickel-containing solutions can be obtained during desorption and stripping stages. These solutions may be considered as independent liquid intermediates of the hydrometallurgical flowsheet for spent lithium-ion battery processing.

Keywords: *lithium-ion batteries; electrode material; hydrometallurgical processing; non-ferrous metals; copper; nickel; cobalt; manganese; sorption; solvent extraction; desorption; stripping*

Введение

Рост производства и потребления литий-ионных аккумуляторов сопровождается увеличением количества аккумуляторов, выводимых из эксплуатации. Отработанные литий-ионные аккумуляторы представляют собой сложное многокомпонентное техногенное сырьё, включающее активные катодные и анодные материалы, медные и алюминиевые токосъёмники, графит, электролит, сепараторы, полимерное связующее и корпусные элементы. С точки зрения металлургической переработки наибольший интерес представляют литий, никель, кобальт, марганец и медь, содержание которых определяет ресурсную ценность аккумуляторного сырья [1,2].

Существующие подходы к переработке отработанных ЛИА часто направлены на получение металлсодержащих концентратов, совместное извлечение ценных компонентов или формирование растворов, пригодных для последующего выделения лития [1-3]. Вместе с тем электродные материалы содержат ряд цветных металлов, каждый из которых представляет самостоятельный технологический интерес. Поэтому актуальной задачей является разработка схем, позволяющих не только перевести металлы в раствор, но и последовательно разделить их с получением отдельных металлсодержащих растворов.

Гидрометаллургические методы позволяют проводить такое разделение за счёт сочетания стадий селективного выщелачивания, сорбции, экстракции, десорбции и реэкстракции [1-3]. При этом отдельные стадии переработки могут быть направлены на извлечение определённых компонентов из растворов различного состава.

В настоящей работе рассмотрена возможность последовательного селективного извлечения меди, кобальта, марганца и никеля при гидрометаллургической переработке электродных материалов отработанных ЛИА. Основное внимание

уделено получению отдельных концентрированных растворов цветных металлов на различных стадиях переработки.

Целью работы являлось рассмотрение возможности получения отдельных концентрированных растворов цветных металлов при переработке отработанных ЛИА.

Объект исследования и общая схема переработки

В качестве исходного сырья использовали электродный материал отработанных ЛИА, содержащий активные катодные и анодные компоненты, а также примеси металлических токосъёмников. Исходный материал характеризовался высоким содержанием никеля, марганца и кобальта. По данным химического анализа содержание основных металлов составляло, мас.%: Ni — 13,6; Mn — 13,1; Co — 10,6; Li — 3,9; Al — 1,0; Cu — 0,9 [4].

Переработку электродного материала проводили по последовательной гидрометаллургической схеме. На первой стадии осуществляли предварительное селективное выщелачивание меди раствором NH_4HCO_3. Полученный медьсодержащий раствор направляли на сорбционное извлечение меди ионитом Purolite S930 Plus или на экстракционное извлечение экстрагентом ACORGA M5774. После предварительного удаления меди катодный материал подвергали выщелачиванию раствором янтарной кислоты. Выщелачивание прокалённого электродного материала проводили при концентрации янтарной кислоты 200 г/л, концентрации H_2O_2 4 %, соотношении Т:Ж = 1:10, температуре 95 °С и продолжительности 120 мин. Полученный раствор имел pH 4 и содержал, мг/л: Co — 3220, Mn — 13052, Ni — 7324 и Li — 3194. Из полученного раствора последовательно извлекали кобальт системой Ali–SCN, марганец экстрагентом P-507, а никель концентрировали сорбционно из раствора после экстракции марганца с использованием ионита Purolite S930 Plus.

Результаты и обсуждение

Извлечение меди

Медь является одним из сопутствующих компонентов электродного материала отработанных ЛИА, поскольку входит в состав анодного токосъёмника. При совместном кислотном выщелачивании электродной массы она может переходить в раствор вместе с компонентами катодного материала и осложнять последующее разделение никеля, кобальта, марганца и лития. Поэтому предварительное селективное извлечение меди рассматривали как подготовительную стадию переработки.

Выщелачивание меди проводили раствором гидрокарбоната аммония при концентрации NH_4HCO_3 200 г/л, соотношении Ж:Т = 5:1, продолжительности процесса 120 мин и температуре 25 °С. При данных условиях степень извле-

чения меди составляла более 90 %, а концентрация Cu в полученном растворе достигала 1634 мг/л. Переход компонентов катодного материала в раствор был ограничен: концентрации Al, Li, Co, Ni и Mn составляли соответственно 12, 118, 57, 257 и 25 мг/л [4].

Для дальнейшего выделения меди из аммонийно-карбонатного раствора исследовали сорбционный и экстракционный варианты. При сорбционном варианте использовали ионит Purolite S930 Plus. Максимальная статическая обменная ёмкость составляла 125,4 мг/г, а полная динамическая обменная ёмкость в колонном режиме достигала 124,17 мг/г при удельной нагрузке 3 колоночных объёма в час. Для получения медьсодержащего раствора и регенерации ионита проводили десорбцию растворами серной кислоты. Повышение концентрации H_2SO_4 от 50 до 200 г/л приводило к увеличению степени десорбции меди с 75,9 до 90,4 % [4].

Экстракционное извлечение меди из аммонийно-карбонатного раствора проводили с использованием 20 об.% ACORGA M5774 при pH 8,5, температуре 25 °C и времени контакта фаз 5 мин. Максимальная концентрация меди в органической фазе составляла около 12,0 г/л, а практически полное извлечение меди из исходного раствора достигалось в две ступени. Реэкстракцию меди проводили раствором H_2SO_4 концентрацией 200 г/л при соотношении фаз О:В = 1:1, температуре 25 °C и времени контакта 20 мин; степень реэкстракции составляла около 99 %.

Таким образом, предварительное аммонийно-карбонатное выщелачивание в сочетании с сорбционным или экстракционным разделением позволяет выделить медь в отдельный медьсодержащий раствор до переработки катодного материала.

Извлечение кобальта

После янтарнокислотного выщелачивания был получен многокомпонентный раствор, содержащий Co, Mn, Ni и Li. Такой состав раствора требует последовательного разделения компонентов, поскольку кобальт, марганец и никель присутствуют совместно в значительных концентрациях.

Для извлечения кобальта из раствора янтарнокислотного выщелачивания использовали экстракционную систему Ali–SCN. Экстракцию проводили при pH 4,0, концентрации Ali–SCN 0,3 моль/л, соотношении фаз О:В = 1:1 и времени контакта фаз 2 мин. При выбранных условиях кобальт селективно переходил в органическую фазу при низком соизвлечении марганца, никеля и лития.

После насыщения органической фазы проводили перевод кобальта в водную фазу раствором аммиачной воды. Повышение концентрации $NH_3 \cdot H_2O$ с 5 до 15% при соотношении фаз О:В = 1:1, времени контакта 10 мин и температуре 20 °C приводило к увеличению степени перехода кобальта в водную фазу с 87 до 95%.

Дальнейшее увеличение концентрации аммиачной воды до 20 % не приводило к существенному повышению степени реэкстракции.

Полученные результаты показывают, что система Ali–SCN может быть использована для селективного выделения кобальта из раствора янтарнокислотного выщелачивания с получением отдельного кобальтсодержащего раствора, пригодного для дальнейшей переработки.

Извлечение марганца

После выделения кобальта из раствора янтарнокислотного выщелачивания следующим целевым компонентом являлся марганец. Для его извлечения использовали экстрагент Р-507.

Экстракцию марганца проводили из раствора после удаления кобальта при pH 4,0, концентрации Р-507 15 об.%, соотношении фаз О:В = 1:1, температуре 25 °С и времени контакта фаз 10 мин. При данных условиях марганец переходил в органическую фазу, что обеспечивало его отделение от основного объёма раствора после извлечения кобальта [5].

Для перевода марганца из насыщенной органической фазы в водную использовали растворы серной кислоты. При обработке органической фазы растворами H_2SO_4 степень реэкстракции марганца достигала около 99 %. Однако повышение концентрации кислоты сопровождалось увеличением перехода Fe и Al в водную фазу, что могло снижать чистоту марганецсодержащего раствора. С учётом этого предпочтительными условиями являлись концентрация H_2SO_4 50 г/л и соотношение фаз О:В = 2:1. Согласно построению диаграммы Маккейба–Тиле, практически полная реэкстракция марганца при выбранных условиях может быть достигнута в одну ступень [5].

Таким образом, применение Р-507 позволяет выделять марганец из раствора после удаления кобальта и получать марганецсодержащий раствор, который может рассматриваться как промежуточный продукт для дальнейшего получения соединений марганца.

Извлечение никеля

После последовательного удаления кобальта и марганца никель оставался одним из основных компонентов рафината после экстракции марганца. Его извлечение проводили сорбцией на ионите Purolite S930 Plus при pH = 4 в динамическом режиме. При этом никель сорбировался на ионите, тогда как литий преимущественно оставался в растворе после сорбции. После насыщения ионита осуществляли десорбцию никеля раствором серной кислоты с получением никельсодержащего десорбата.

Характер выходных кривых сорбции и десорбции никеля свидетельствует о возможности его выделения из остаточного раствора после экстракции марганца. Таким образом, данная стадия позволяет дополнительно разделить никель и литий: никель выделяется в никельсодержащий десорбат, а раствор после сорбции может рассматриваться как литийсодержащий раствор, пригодный для дальнейшего извлечения лития.

Заключение

Проведённое исследование показывает возможность последовательного селективного извлечения меди, кобальта, марганца и никеля при гидрометаллургической переработке электродных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов. В отличие от подходов, ориентированных преимущественно на получение общего металлсодержащего концентрата или раствора для последующего выделения лития, рассматриваемая схема позволяет поэтапно выделять отдельные цветные металлы в самостоятельные жидкие полупродукты. Предварительное аммонийно-карбонатное выщелачивание обеспечивает извлечение меди, янтарнокислотное выщелачивание катодного материала создаёт основу для последующего разделения кобальта, марганца и никеля, а сочетание сорбционных и экстракционных стадий позволяет получать отдельные медь-, кобальт-, марганец- и никельсодержащие растворы. После сорбционного извлечения никеля раствор после сорбции может рассматриваться как литийсодержащий раствор, пригодный для дальнейшего выделения лития.

Список литературы

1. Meshram P., Virolainen S., Abhilash, Sainio T. Solvent Extraction for Separation of 99.9% Pure Cobalt and Recovery of Li, Ni, Fe, Cu, Al from Spent LIBs. Metals. 2022;12:1056.
2. Choubey P.K., Dinkar O.S., Panda R., Kumari A., Jha M.K., Pathak D.D. Selective extraction and separation of Li, Co and Mn from leach liquor of discarded lithium ion batteries. Waste Management. 2021;121:452–457.
3. Zhang K., Wei B., Zeng B., Qiu S., Zhong X., Wang R. Recovery of transition metals (Ni, Co, and Mn) and Li from the sulfate leach solutions of spent ternary lithium-ion batteries by stepwise solvent extraction and precipitation. Hydrometallurgy. 2025;236:106519.
4. Dedyukhin I., Kirillov E., Kirillov S., Rychkov V., Bunkov G. Cuprum Ion-Exchange Recovery from Ammonia Leach Liquors of Spent Lithium-Ion Battery Black Powder. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2025;66(2):65–76. https://doi.org/10.1134/S106782122560036X
5. Dedyukhin I., Kirillov E., Kirillov S. et al. Manganese Recovery from Succinic Acid Leach Liquor of Spent Lithium-Ion Batteries Black Powder by Solvent Extraction. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2025;66:361–371.

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДА ПРИ СПЕКАНИИ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ

А.Е. Балабко, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, Д.В. Хлыстов

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
aurumntc@gmail.com

В работе представлено экспериментальное исследование процесса прямого восстановления меди из сульфида меди(I) при спекании с гидроксидом натрия, который рассматривается как экологически безопасная альтернатива традиционной пирометаллургии. Изучено влияние температуры (450–750 °С), продолжительности спекания и соотношения реагентов на эффективность восстановления металла. Установлено, что в отсутствие доступа кислорода максимальное извлечение меди не превышает 50%, а избыток щелочи приводит к обратному сульфидированию восстановленного металла. Сделан вывод о необходимости введения в систему окислителя (кислорода) для полного перевода серы в сульфатную форму и достижения 100% восстановления меди. В качестве перспективного оборудования для промышленной реализации технологии предложено использование агломерационной машины.

Ключевые слова: *прямое восстановление меди; сульфид меди(I); гидроксид натрия; спекание; щелочная плавка; экологически безопасная технология*

DIRECT REDUCTION OF COPPER FROM SULFIDE DURING SINTERING WITH SODIUM HYDROXIDE: EXPERIMENTAL STUDY AND PROSPECTS FOR TECHNOLOGY DEVELOPMENT

A.E. Balabko, V.S. Chekushin, N.V. Oleinikova, D.V. Khlistov

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
aurumntc@gmail.com

This paper presents an experimental study on the direct reduction of copper from copper(I) sulfide via sintering with sodium hydroxide, which is proposed as an environmentally friendly alternative to traditional pyrometallurgical methods. The influence of temperature (450–750 °C), sintering duration, and reagent ratio on the metal reduction efficiency was investigated. It was found that in the absence of oxygen, the maximum copper recovery reaches only 50%, while an excess of alkali leads to the reverse sulfidation of the reduced metal. It is concluded that the introduction of an oxidizer (oxygen) into the

system is necessary to fully convert sulfur into the sulfate form and achieve 100% copper reduction. An agglomeration-type sintering machine is suggested as promising equipment for the industrial implementation of this technology.

Keywords: *direct copper reduction; copper(I) sulfide; sodium hydroxide; sintering; alkaline smelting; environmentally friendly technology*

Введение

Традиционные пирометаллургические методы переработки медных сульфидных руд (обжиг, плавка, конвертирование) сопровождаются значительными выбросами диоксида серы и требуют высоких температур (>1200 °C). В условиях ужесточения экологических требований и необходимости переработки бедных и сложных руд поиск альтернативных технологий является приоритетной задачей металлургической отрасли.

Щелочной способ прямого восстановления меди из сульфидов представляет интерес как экологически безопасная альтернатива, позволяющая связывать серу в твердой фазе в виде сульфидов и сульфатов натрия, минимизируя газообразные выбросы SO_2.

Цель работы: Экспериментальное исследование влияния технологических параметров (температуры, времени, соотношения реагентов) на эффективность прямого восстановления меди из Cu_2S при спекании с NaOH.

В задачи исследования входило: определить влияние температуры (450–650 °C) на степень окисления серы и выход металлической меди; установить оптимальное время спекания; исследовать влияние соотношения Cu_2S/NaOH на полноту протекания реакции; определить возможные варианты реализации процесса в промышленных условиях

Материалы и методы

Исходные материалы и реагенты: сульфид меди(I) (Cu_2S); гидроксид натрия (NaOH).

Спекание проводили в фарфоровых и железных тиглях. После термообработки продукты подвергали водному выщелачиванию. В твердом кеке определяли содержание металлической меди, сульфида меди и оксидов ($CuO+Cu_2O$). В растворах анализировали сульфидную (S^{2-}) и сульфатную (S^{6+}) серу.

В предположение о том, что основной реакцией процесса является восстановление меди, сопровождающееся диспропорционированием элементной серы:

$$4Cu_2S+8NaOH \rightarrow 8Cu+3Na_2S+Na_2SO_4+4H_2O,$$

для навески Cu_2S массой 5 г требуется 2,5 г NaOH, а теоретический выход: S^{2-} должен составлять 0,75 г, S^{6+} – 0,25 г.

На начальном этапе ставилась цель – исследовать влияние температуры, продолжительности процесса и количества подаваемого реагента на протекании реакции восстановления меди по предполагаемому химизму в отсутствии кислорода

Диапазон расхода щёлочи, подаваемой на спекание, составлял от 0,5 до 10 граммов на 5 граммов концентрата. Температуру измеряли в диапазоне от 450 до 750 °С, и продолжительность процесса – от 15 минут до трех часов.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы твердых кеков после спекания выполняли в Центре коллективного пользования «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» на последовательном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF 1800 и дифрактометрах: Shimadzu XRD 6000 и Shimadzu XRD 7000.

Обсуждение результатов

Для расхода щёлочи 2,5 г на 5 г сульфида меди была построена температурная зависимость содержания в кеке сульфида меди, металлической меди и оксидов меди после выщелачивания спека.

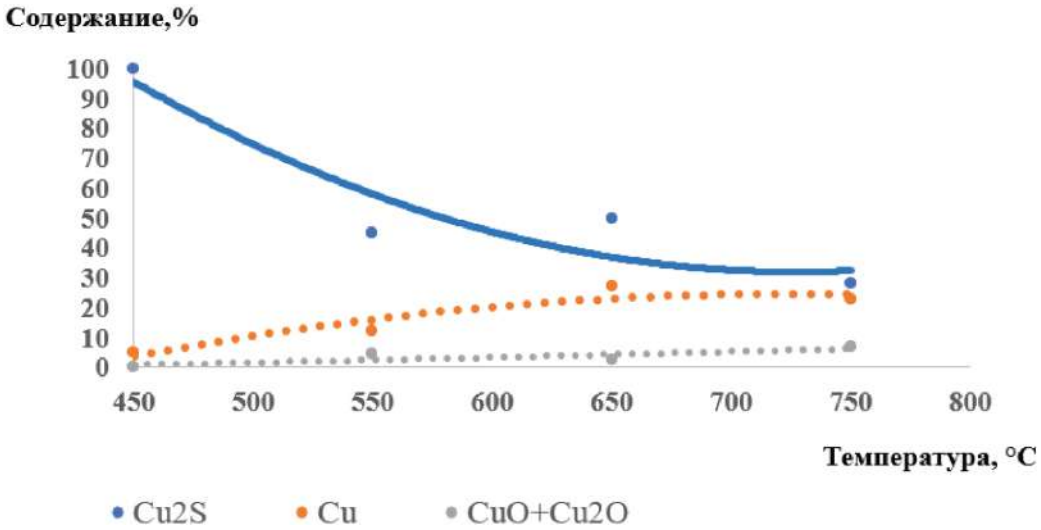


Рис. 1. Зависимость восстановления меди из Cu_2S от температуры (при продолжительности спекания 30 мин)

Как видно из графиков, с ростом температуры закономерно снижается количество сульфида меди и растёт количество металлической меди. Параллельно с накапливанием металлической меди в системе появляются окисленные формы. Причины появления оксидов меди можно объяснить негерметичностью системы или же неучтенными нами химическими реакциями с участием щелочи.

Из зависимости извлечения меди в металлическую от времени при температуре 550 °С видно, что наблюдается закономерный рост выхода металлической меди,

однако даже за 3 часа спекания нам не удаётся достичь извлечения её в твёрдый продукт выше 50 %.

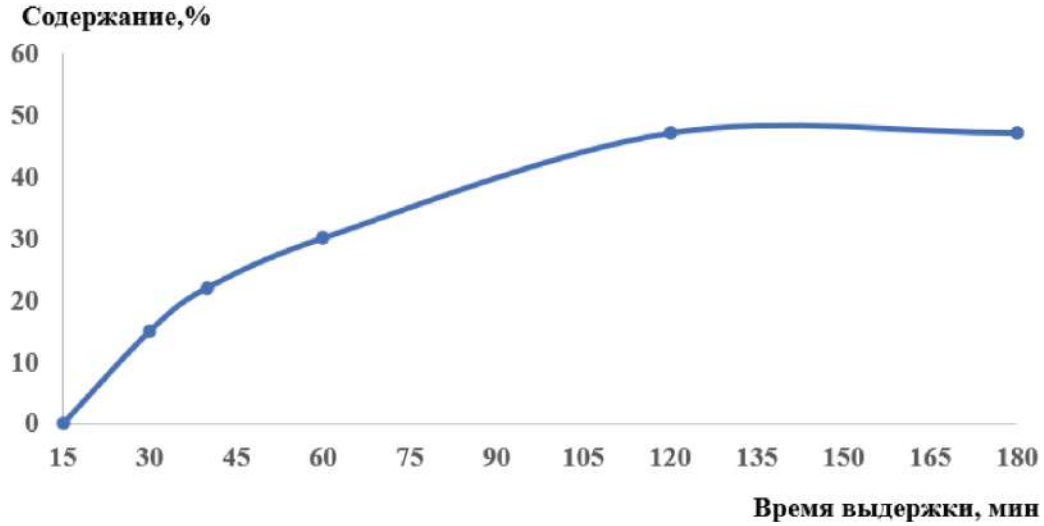


Рис. 2. Зависимость восстановления меди Cu_2S от продолжительности процесса (при температуре спекания 550 °С)

Исследование влияния количества подаваемой щелочи на процесс показало, что недостаток реагента приводит к окислению меди. Избыток щелочи приводит к тому, что в щелочной фазе после спекания накапливается сульфид натрия. При этом количество восстановленной меди не увеличивается. Нами сделано предположение, что при определенных концентрациях сульфида натрия в щелочном плаве устанавливается равновесие и даже протекает обратная реакция сульфидирования восстановленного металла. При этом заметна тенденция: чем больше сульфидной серы накапливается в плаве, тем меньше меди образуется в конечном продукте.

Главным выводом на этом этапе исследования стало заключение о том, что для полного восстановления меди, важно обеспечить полный перевод всей серы в сульфатную форму.

Таким образом, при реализации процесса в режиме спекания перед нам предстоит решить задачу эффективного введения в реакционную систему окислителя, в качестве которого планируется использовать кислород (технический или в составе кислородно-воздушной смеси. Введение кислорода позволит осуществить восстановление по предполагаемой реакции

$$Cu_2S + 2NaOH + 1{,}5O_2 = Cu + 2Na_2SO_4 + H_2O,$$

которая является термодинамически более вероятной.

Такая организация процесса позволит получать целевой металлический продукт без введения в систему избыточной щёлочи, переработка которой представляется достаточно сложной, хотя определённые наработки по данному направлению у нас уже имеются.

Выводы

1. Исследования показали, что восстановление меди из сульфидов возможно непосредственно в твердой фазе при спекании, но только при строгом контроле расхода щёлочи.

2. Сделано предположение, что полного восстановления меди можно достичь при переводе всей серы, присутствующей в сульфиде меди, в сульфатную форму (Na_2SO_4).

3. В качестве оборудования для предполагаемого промышленного использования способа спекания рассматривается вариант спекательной машины типа агломерационной.

Список литературы

1. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Современные пирометаллургические технологии переработки сырья тяжелых цветных металлов Технология металлов. – 2007. – № 10. – с. 8–13.
2. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов /. – Красноярск : ООО «Поликом», 2011. – 332 с.
3. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Получение оксида натрия в восстановительных и обменных процессах с участием сульфата натрия Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3, № 3. – С. 311–320.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Н.Д. Ефимов, Т.Ю. Косицкая*

Nietz Technologies, ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия

Efimov-n@gidrometall.ru

В данной работе изложены результаты лабораторных исследований процесса автоклавного окисления двух сульфидных свинцовых концентратов, проведённых при различных температурах. Эксперименты по высокотемпературному окислению концентратов с разным содержанием свинца выполнялись в интервале температур 200–230 °С. Анализ полученных кинетических кривых и данные химического анализа продуктов реакции свидетельствуют о существенном замедлении кинетики окисления с ростом массовой доли свинца в исходном материале, а также указывают на возможность пассивации материала слоем образующегося продукта в ходе проведении процесса при низких температурах.

Ключевые слова: *автоклавное окисление; сульфидные свинцовые концентраты; кинетика окисления; пассивация материала; высокотемпературное окисление; химический анализ; кинетические кривые; массовая доля свинца*

SOME PATTERNS IN THE AUTOCLAVE OXIDATION PROCESS OF SULFIDE LEAD CONCENTRATES

N.D. Efimov, T.Yu. Kositskaya*

Nietz Technologies, LLC “Research Center ‘Hydrometallurgy’,” St. Petersburg, Russia

Efimov-n@gidrometall.ru

This work presents the results of laboratory studies on the autoclave oxidation process of two sulfide lead concentrates carried out at various temperatures. Experiments on high-temperature oxidation of the concentrates with different lead contents were performed in the temperature range of 200–230 °C. Analysis of the obtained kinetic curves and chemical analysis data of the reaction products indicate a significant retardation of the oxidation kinetics with increasing mass fraction of lead in the feed material, and also point to the possibility of passivation of the material by a layer of the product formed during the process at low temperatures.

Keywords: *autoclave oxidation; sulfide lead concentrates; oxidation kinetics; material passivation; high-temperature oxidation; chemical analysis; kinetic curves; lead mass fraction*

Введение

Свинец относится к числу стратегически важных металлов, находящих широкое применение в производстве аккумуляторных батарей, атомной энергетике и ряде других отраслей промышленности, причём по мере развития указанных секторов наблюдается устойчивый рост потребления данного металла.

В настоящее время в мировой практике отсутствуют крупномасштабные промышленные предприятия, использующие автоклавное окисление непосредственно для переработки сульфидного свинцового концентрата. Тем не менее в лабораторном масштабе активно ведутся исследования автоклавных технологий, которые становятся все более актуальными ввиду ухудшения сырьевой базы и повышения экологических требований. Автоклавные технологии демонстрируют высокие показатели извлечения свинца при их комбинировании с пирометаллургическим переделом [1–3]. Кроме того, автоклавные схемы уже широко применяются в гидрометаллургии цинка, меди и золота [4–8], что создаёт предпосылки для масштабирования подобных процессов и их адаптации к свинцовому сырью.

Поведение основных сульфидных минералов в составе цинково-свинцовых концентратов в условиях автоклавной переработки исследовано достаточно детально, а химизм соответствующих реакций подробно описан в ряде публикаций [9–12]. В то же время автоклавная переработка собственно свинцовых концентратов освещена в литературе в значительно меньшей степени.

В гидрометаллургических процессах свинец, как правило, переходит в сульфат (англезит) – труднорастворимое соединение, которое концентрируется в кеках автоклавного выщелачивания [13–15]. Цинк и медь, напротив, с высокими извлечениями переходят в раствор в виде сульфатов. Поведение железа и сульфидной серы определяется кислотностью автоклавного раствора и температурой. При температурах выше 180 °С создаются условия для окисления сульфидной серы не до элементарной, а до сульфатной формы [16], что позволяет исключить проблему удаления элементарной серы из свинцового кека. Последующий перевод сульфата свинца в карбонат приводит к получению карбонизированного свинцового кека с минимальным содержанием серы (менее 3 %). Плавка такого материала на черновой свинец существенно снижает экологическую нагрузку благодаря низким концентрациям SO_2 в отходящих газах.

Исходные материалы

Исходными материалами для проведения исследования являлись свинцово-цинковые сульфидные концентраты, химический состав которых представлен в табл. 1.

По данным РФА, основными минералами представленных концентратов являются галенит, сфалерит и пирит. Суммарная доля сульфидов в концентратах составляет 96,5 % для 1 концентрата и 94,9 % для второго. Из них на галенит приходится 60,6 % и 45,9 % соответственно. Доля сфалерита 17,8 % и 23,6 %, содержание пирита 16,8% и 22,8%, халькопирита 1,3% и 2,6%. Примечательно, что часть свинца уже находится в сульфатной форме, для первого концентрата это

1,9% - англезит и 0,4% – гидроцеруссит ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), для второго 1,2 % и 1,3 % соответственно. Основной породообразующий минерал в обоих случаях – кварц.

Таблица 1.

Химический состав исходных свинцовых концентратов

Материал	Содержание компонентов						
	Pb	Zn	Cu	Fe	$S_{общ}$	Au	Ag
	%					г/т	
Концентрат 1	54,3	11,4	0,51	8,06	23,2	0,97	782,5
Концентрат 2	41,9	15,9	0,95	11,1	26,7	1,78	490,4

Методика лабораторных исследований

Экспериментальная подготовка материала включала его обработку в виде водной пульпы в планетарной мельнице, гранулометрический состав концентрата перед загрузкой в автоклав был следующим: содержание класса крупности – 45 мкм не менее 80 %, а класса –71 мкм – не менее 92 %. Автоклавное окисление осуществляли в лабораторном титановом автоклаве рабочим объёмом 1,1 л, подавая кислород из баллонов через заглублённую трубку до достижения заданного парциального давления. В качестве жидкой фазы применяли синтетические растворы при отношении жидкой фазы к твёрдому материалу 5 мл/г. По окончании процесса полученную пульпу фильтровали под вакуумом, определяли объём и массу фильтрата, а также массу и влажность промытого кека, после чего пробы фильтратов и высушенных кеков подвергали количественному химическому анализу.

Основные результаты испытаний

Влияние температур исследовалось для двух концентратов в диапазоне 200 °С–230 °С. Давление кислорода составляло 0,6 МПа. Кривые поглощения кислорода представлены на рис. 1 и рис. 2, результаты опытов – в табл. 2.

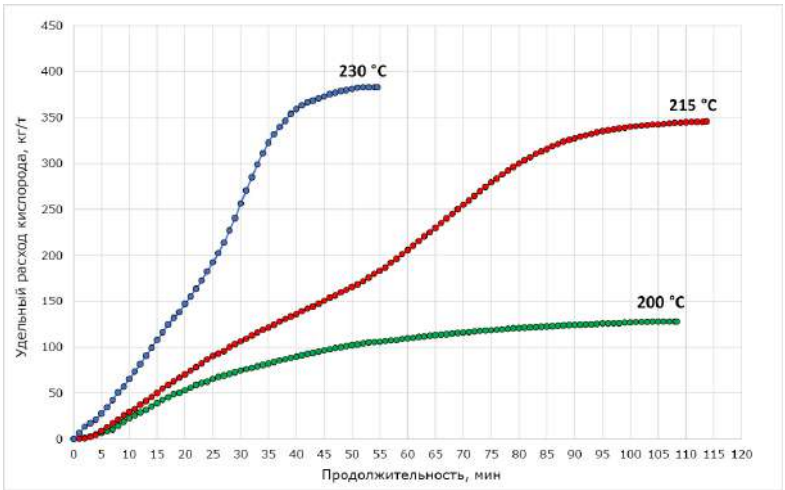


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода для концентрата 1 (Pb 54,3 %) при различной температуре.

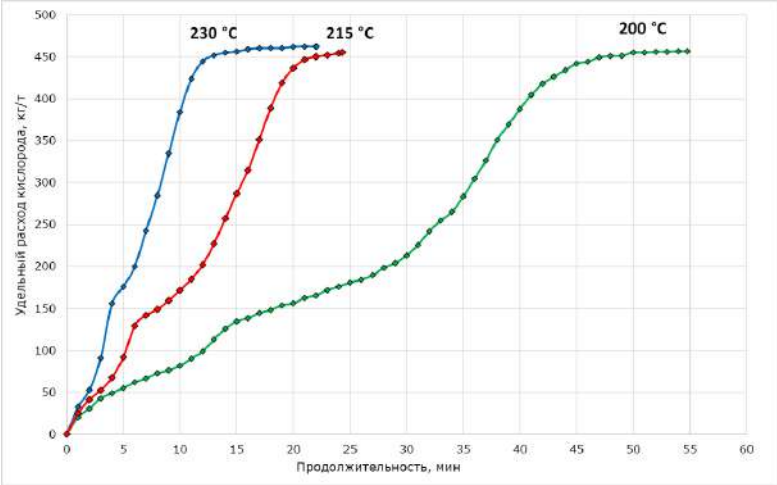


Рис. 2. Кривые поглощения кислорода для концентрата 2 (Pb 41,9 %) при различной температуре.

Таблица 2.

Результаты опытов по АОВ на концентратах при различной температуре

Концентрат	Температура, °C	Выход кека, %	Извлечение в раствор, %		Содержание в сульфатном кеке, %				Степень окисления S_s, %
			Zn	S	Pb	Zn	$S_{об}$	S^o	
1	200	104	90,7	0	47,7	1,01	25,2	7,5	53,3
2		75	98,9	72,2	53,6	0,23	9,93	0,1	91,5
1	215	82	99,0	58,1	61,9	0,12	11,9	0,5	96,2
2		75	98,6	71,5	52,3	0,3	10,2	0,1	89,4
1	230	79	99,1	60,7	66,0	0,17	11,7	0,4	96,1
2		73	98,8	73,6	55,0	0,26	9,72	0,1	88,8

Из данных, представленных на рис. 1,2 и в табл. 2, следует, что в диапазоне температур 200 – 230 °C прослеживаются следующие закономерности:

- Содержание свинца, вероятно, оказывает существенное влияние не только на кинетику процесса окисления, но и на степень протекания реакций. Для концентрата 2, содержащего меньшее количество свинца и большее количество цинка, наблюдается более высокая скорость протекания реакций окисления;
- Концентрат 2, содержащий меньшее количество свинца, показывает высокую степень окисления сульфидной серы во всем диапазоне исследуемых температур (> 88 %), цинк также почти полностью переходит в раствор (> 98,8 %) во всем диапазоне варьирования температуры. Видно значительное замедление кинетики процесса окисления при уменьшении температуры, однако полнота протекания реакций окисления остается высокой;
- Концентрат 1 также показывает замедление кинетики процесса окисления с уменьшением температуры аналогично концентрату 2, однако при температуре 200 °C снижается и полнота протекания реакций;
- Для концентрата 1 при температуре 200 °C окислительный процесс прекращается, не достигая степени окисления сульфидной серы 60 %, извлечение

цинка в раствор – не более 90,7 %, выход кека составляет 104 %, вероятнее всего, за счет образования вторичных фаз (сульфата свинца, элементарной серы, содержание которой возрастает до 7,5 %).

Представленные результаты показывают, что сульфидные материалы с высоким содержанием свинца (> 50 %) сложно окислить полностью с приемлемой скоростью при температурах ниже 220 - 230 °С. При 200 °С, вероятно, происходит покрытие поверхности сульфидов пленками нерастворимых продуктов реакции.

Таким образом, полное окисление материала, содержащего большую долю галенита, при низкой температуре (≤ 200 °С) затруднительно, в отличие от традиционных цинковых концентратов, которые при температурах выше 190 °С окисляются без существенных трудностей [16].

Список литературы

1. Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В., Комков А.А. Металлургия свинца. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2005. – 214 с.
2. Тяжелые цветные металлы и сплавы: Справочник, т.1, изд. ЦНИИЭИцветмета, Москва, 1999, с. 379.
3. Kania, H., Saternus, M. Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production // Applied Sciences. 2023. Vol. 13, No. 3. P. 2003.
4. Струнников С. Г., Козьмин Ю. А. Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – №. 4. – С. 483– 490.
5. Ozbek, E., Jankola, W.A., Vecchiarelli, M., Krysa, B.D. Commercial operations of the Sherritt zinc pressure leach process // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 39. P. 49-52.
6. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов//Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 581 с.
7. Matuska, S., Ochromowicz, K., Chmielewski, T. Pressure leaching of sulfide concentrate produced by Lubin Concentrator (KGHM Polska Miedz SA, Poland) // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2018. Vol. 54, No. 3. P. 781-792.
8. Metso. Outotec copper concentrate pressure leaching process [Electronic resource] / Metso. – Mode of access: Outotec copper concentrate pressure leaching process – Metso. – Date of publication: 16.06.2020.
9. Jankola, W.A. Zinc pressure leaching at Cominco // Hydrometallurgy. – 1995. – Vol. 39. – P. 63–70.
10. Sadykov S., Kalanchey R., McConaghy E. and others. Commercialization of Dynatec zinc pressure leach process at Kazakhmys Corporation in Balkhash. Pressure Hydrometallurgy 2004. 34th Annual Hydrometallurgy Meeting. Banff, Alberta, Canada.
11. Sun P., Li X., Wei C., et al. Sulfuric acid leaching of a complex zinc sulfide concentrate with high copper and lead concentrations under oxygen pressure //Canadian Metallurgical Quarterly. – 2025. – Т. 64. – №. 1. – С. 260-273.
12. Косицкая Т.Ю., Лях С.И., Анохин Р.Р. и др. Перспективные гидрометаллургические технологии переработки цинковых концентратов // Цветные металлы. – 2025. – № 3. – С. 7–16. DOI: 10.17580/tsm.2025.03.01

13. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., и др. Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов // Цветные металлы. – 2019. – № 2. – С. 25–32. DOI: 10.17580/tsm.2019.02.04.
14. Kim E., Horckmans L., Spooren J. et al. Selective leacl1ing of PЬ, CL1, Ni апd Zn from secoпdary lead smelting residues // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 372-381.
15. Liu F., Liu Z., Li У. et al. Behavior of galliL1m and germaniL1m associated with zinc SL1lfide coпcentrate iп oxygeп pressше leaching // Physicochemical Problems of Miпeral Processiпg. 2017. Vol. 53. P. 1047-1060.
16. Набойченко С. С., Якорнов С. А., Загребин С. А., Каримов К. А. Технология автоклавного выщелачивания свинцового концентрата ОАО «Сибирь-Полиметалл» //Цветные металлы. – 2019. – № 8. – С. 30-35.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ С ПОПУТНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Чекушин, В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, Н.В. Марченко

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
aurumntc@gmail.com

Современные процессы переработки минерального и вторичного свинцового сырья характеризуются многооперационностью, энергозатратностью, большими капвложениями, негативным воздействием на экосистему. Разработанные способы прямого восстановления свинца из сульфидных соединений собственной сульфидной серой, практически полностью решают эти проблемы, но их существенными недостатками является то, что все они реализуются в условиях больших расходов технологической среды – каустической соды.

В соответствии со сказанным, исследования, направленные на совершенствование технологий переработки свинецсодержащих материалов в направлении снижения указанных негативных последствий, представляются актуальными.

Целью работы является разработка концепции прямого восстановления свинца в условиях ограниченного расходования реагента для утилизации серы – каустической соды – с попутным решением вопросов экстракции благородных металлов в условиях низкотемпературной реализации процесса, и формирование технологических решений для производства свинца из минерального и вторичного сырья.

Ключевые слова: *сульфид свинца; сульфат свинца; восстановление свинца; каустическая сода; экстракция благородных металлов*

LOW-TEMPERATURE REDUCTION OF LEAD FROM COMPOUNDS OF VARIOUS COMPOSITIONS IN MOLTEN ALKALINE MEDIA, WITH SIMULTANEOUS CONCENTRATION OF NOBLE METALS

M.V. Chekushin, V.S. Chekushin, N.V. Oleynikova, N.V. Marchenko

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
aurumntc@gmail.com

A high number of operational stages, significant energy consumption, large capital investments, and a negative impact on the ecosystem characterizes modern processes for the treatment of primary

and secondary lead-bearing raw materials. Methods developed for the direct reduction of lead from sulfide compounds–using the sulfide sulfur already present in the material–effectively resolve these issues; however, a major drawback is that they all require the consumption of large quantities of a processing agent: caustic soda.

In light of the above, research aimed at improving technologies for processing lead-bearing materials–with the goal of mitigating these negative consequences–is highly relevant.

The objective of this work is to develop a concept for the direct reduction of lead while limiting the consumption of the sulfur-capturing reagent–caustic soda–and simultaneously addressing the extraction of precious metals within a low-temperature process, as well as to formulate technological solutions for producing lead from both mineral and secondary raw materials.

Keywords: *lead sulfide; lead sulfate; lead reduction; caustic soda; extraction of precious metals*

Восстановление свинца из сульфидного концентрата

Сформировавшиеся подходы в переработке свинцового сырья вне зависимости от его происхождения, основаны на восстановлении свинца из оксидов углеродсодержащими восстановителями.

Данные исследования являются продолжением ранее выполненных работ по прямому восстановлению свинца из его сульфидных соединений с участием каустической соды, обеспечивающей связывание элементной серы гидроксидом натрия.

Возможность реализации реакции образования полисульфидов в указанных условиях обеспечивается взаимодействием присутствующих в щелочном плаве сульфида натрия и элементной серы. Предполагаемый химизм взаимодействия описывается реакциями:

$$PbS + 1{,}5O_2 = PbO + SO_2 \quad (1)$$

$$PbO + C(CO) = Pb + CO_2 \quad (2)$$

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2 \quad (3)$$

$$MeS = Me^{2+} + S^{2-} \quad (4)$$

$$(Me^{2+} \cdot S^{2-})_{кр} = Me^0_{кр} + S^0_{кр} \quad (5)$$

$$4S + 8NaOH = 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (6)$$

$$Na_2S + nS^0 = Na_2S \cdot S^0_n \quad (7)$$

$$7S + 8NaOH = 3Na_2S \cdot S^0 + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (8)$$

$$10S + 8NaOH = 3Na_2S \cdot S^0_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (9)$$

$$13S + 8NaOH = 3Na_2S \cdot S^0_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (10)$$

При этом удельный расход NaOH на осуществление реакции диспропорционирования по отношению к количеству серы, участвующей в процессе, должен существенно снижаться.

Факт накапливания сульфидных полимеров был замечен при анализе предыдущих работ. Однако детальная проработка данного вопроса не проводилась. Более

того, в предыдущих работах показано, что степень восстановления свинца при низких расходах щелочи не превышала 50–60 %.

Исследования по восстановлению свинца проводили с использованием в качестве исходных материалов синтетического сульфида свинца и свинцового концентрата Дальнегорского месторождения табл. 1.

Таблица 1.

Состав сульфидного концентрата Дальнегорского месторождения

Содержание, %									
Pb	Zn	Cu	Fe	Bi	Ag (г/т)	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3
68,0–75,0	3,5	0,5	2,0	0,2	до 1500	15,0	1,0	0,3	0,4

В качестве базового количества щелочи, подаваемой на спекание, взяли 0,5 единицы на единицу массы концентрата. Исследовали зависимость степени восстановления свинца от продолжительности процесса в интервале температур 450–650 °С. Установлено, что для синтетического сульфида свинца максимально возможное восстановление металла достигается за 35, 20, 15 и 10 мин спекания при температурах 450, 500, 550 и 650 °С, соответственно (рис. 1). При этом во всех указанных случаях не удается достичь 100 % выхода металлической фазы.

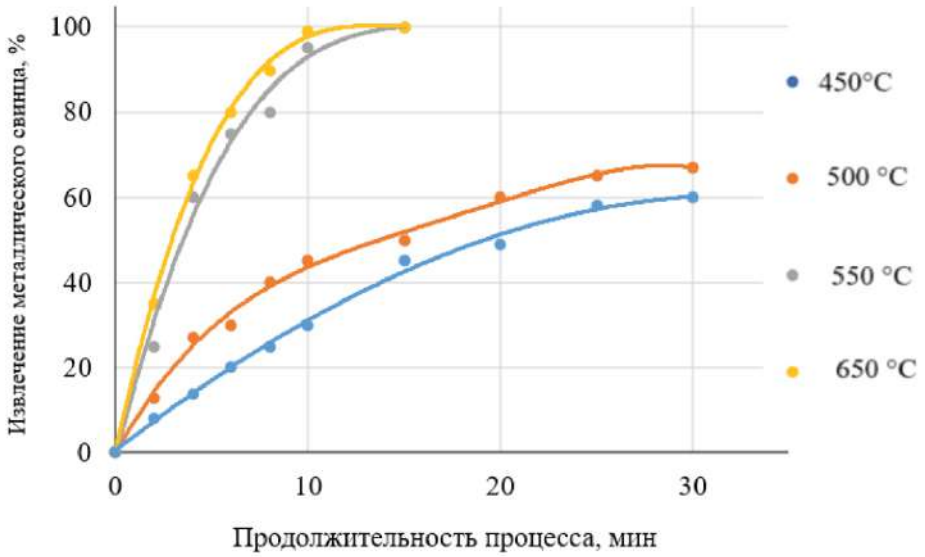


Рис. 1. Зависимость степени восстановления свинца из сульфида от температуры при расходе NaOH 0,5:1

Увеличение количества щелочи до 0,7 единицы на единицу массы сульфида свинца привело к достижению 100 % выхода металла для температур 500–650 °С в более короткие промежутки времени (от 5 до 15 мин). При этом увеличение продолжительности процесса (рис 2) лишь незначительно способствует повышению извлечения компактного металлического свинца при температурах 450 и 550 °С.

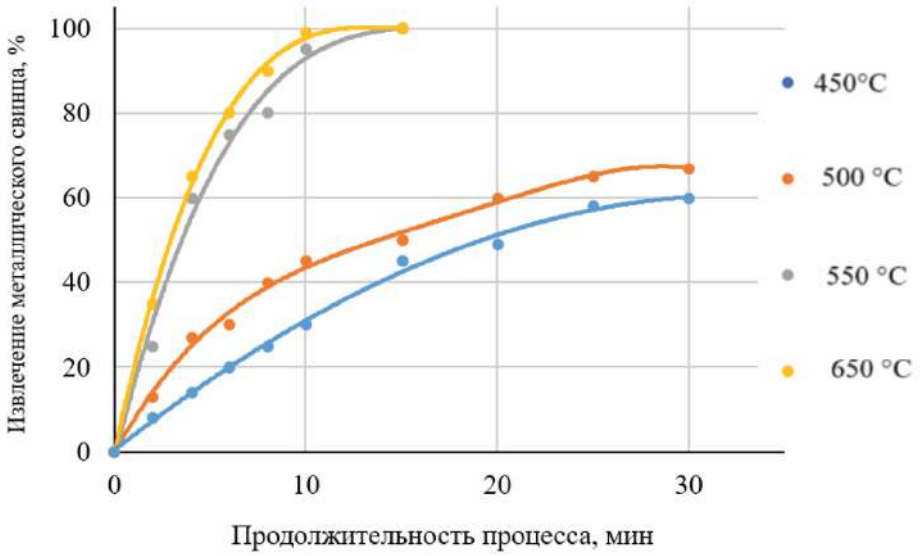


Рис. 2. Зависимость степени восстановления свинца из сульфида от температуры при расходе NaOH 0,7:1

Что касается варианта с уменьшением количества щелочи до 0,3 единиц на единицу массы сульфида свинца, то наблюдается существенное снижение извлечения металлического свинца для всех исследуемых температур.

Для определения причин этого явления, провели ряд экспериментов для температуры 550 °C с шагом продолжительности процесса в 1 мин. Установлено, что максимально возможное извлечение свинца в этих условиях составляет 90 % и достигается на 15 минуте спекания (рис. 3), далее происходит уменьшение количества металла за счет протекания обратных процессов сульфидирования по реакции

$$Pb+Na_2S\cdot S^0=PbS+Na_2S \qquad (12)$$

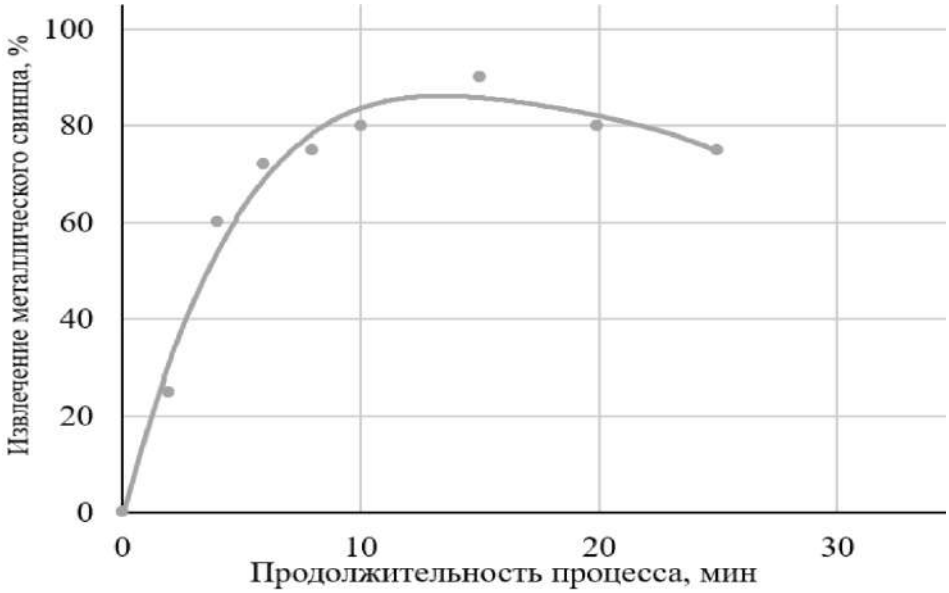


Рис. 3. Зависимость степени восстановления свинца из сульфида от температуры при расходе NaOH 0,3:1

Можно предположительно говорить о том, что в щелочных плавах существует определенный концентрационный предел для растворения полисульфидов, который достигается в условиях уменьшения количества щелочи до 0,3 единиц на единицу массы сульфида свинца. Соответственно, щелочь перестает выступать в качестве «акумулятора» серосодержащих соединений, что и провоцирует протекание обратных процессов.

К сожалению, отсутствие надежных инструментальных и химических методик анализа растворов на полисульфидную серу не позволяет с высокой степенью достоверности отслеживать составы воднорастворимой фазы. Можно лишь косвенно определять количество полисульфидов на основании расчетов после определения содержания в растворе сульфата натрия.

Исследования по данной части работы продолжаются, однако уже на данном этапе можно сказать, что в условиях спекания сульфидного материала со щелочью при массовом отношении 1:0,7, удается достичь полного извлечения свинца в металлическую фазу при температуре 500–550 °С в короткие промежутки времени (10–15 мин).

Восстановление свинца из вторичного техногенного сырья

Были проведены исследования по восстановлению металла из сульфата и оксидов с использованием в качестве восстановителя сульфида натрия и элементной серы.

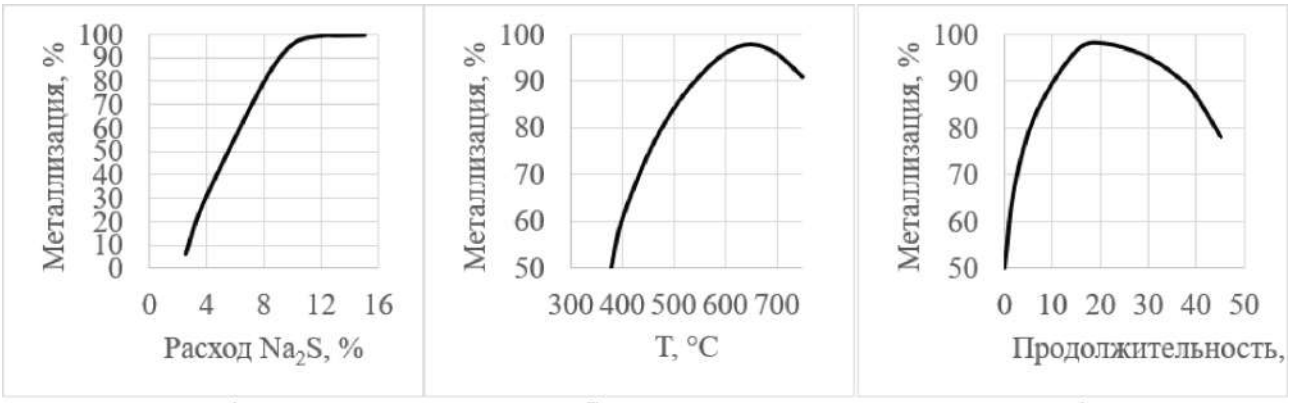


Рис. 4. Исследования по восстановлению свинца из сульфата свинца а) зависимость степени металлизации свинца от расхода Na_2S, б) Зависимость степени металлизации свинца от температуры T=15 мин, T: NaOH=2, n = 400 об/мин, в) Зависимость степени металлизации свинца от продолжительности перемешивания; T=600 °C, n=400 об/мин

Показано, что расход сульфида натрия превышает стехиометрический на 5–10 %, в основном из-за протекания побочных реакций с кислородом воздуха, а элементную серу необходимо вводить в процесс в количестве, учитывающем ее диспропорционирование в щелочной среде, когда четвертая часть реагента расходуется на

образование сульфата натрия в соответствии с реакцией диспропорционирования. Исследованиями установлено, что металлизация свинца эффективно протекает при температуре 600–650 °С. При этом наблюдается снижение извлечения металла при увеличении продолжительности процесса, связанное с его окислением. Для процессов с участием элементной серы, получаются аналогичные зависимости.

Исследования по возможности экстракции благородных металлов в восстанавливаемый свинец из техногенных промпродуктов

Исследования по возможности экстракции благородных металлов в восстанавливаемый свинец из техногенных промпродуктов проводили в определенных выше условиях восстановления свинца из его сульфата. В качестве восстановителя использовали и сульфид натрия и элементную серу. Показано, что восстановление свинца может приближаться к 100 % при температуре 600 °С в течение 30–40 минут перемешивания фаз, для полного извлечения благородных металлов требуется 45–60 мин.

В целом, можно с уверенностью говорить о том, что процесс восстановления свинца может сопровождаться экстракцией в металлическую фазу благородных металлов с достижением сравнительно высокого извлечения последних.

Конверсия сульфата натрия в щелочь

Проведены исследования по конверсии сульфата натрия в щелочь. Соединение $NaHCO_3$ представляется как базовое для производства каустической соды. В основу исследований положен разработанный в 40-х годах 20-го века способ производства гидрокарбоната из хлоридных соединений. Химизм процессов образования гидрокарбоната натрия и щелочи:

$$2NH_4OH + Na_2SO_4 + CO_2 \rightarrow (NH_4)2SO_4 + 2NaHCO_3 \quad (13)$$

$$NaHCO_3 + CaO = NaOH + CaCO_3 \quad (14)$$

В процессе получения гидрокарбоната натрия участвуют сульфат натрия, аммиачная вода и углекислый газ. Используется прием барботирования углекислого газа через твердожидкую систему, содержащую аммиачную воду и сульфат натрия. Процесс ведется при температуре 20–25 °С. Продукты взаимодействия – осадок гидрокарбоната натрия и раствор сульфата аммония. Анализ осадка показал наличие в нем 91 % бикарбоната натрия.

Процесс обработки бикарбоната окисью кальция проводили при температуре ~ 40 °С. В результате получали двухфазную систему, содержащую раствор щелочи (600–700 г/дм3) и осадок карбоната кальция. После промывки осадка водой его направляют на сушку и обжиг. Продуктами обжига являются огарок – CaO и газ –

диоксид углерода (CO_2). Оба вещества можно использовать в технологии (оксид кальция на каустификации, диоксид углерода – при получении гидрокарбоната натрия)

Выводы

1. Подтверждена возможность восстановления металлов через образование полисульфидов ($Na_2S{\cdot}S^0_n$). При этом удельный расход NaOH сокращается в 2–6 раз по сравнению с традиционными процессами.
2. Установлено, что при массовом отношении концентрат:щелочь = 1:0,7 и температуре 500–550 °С за 10–15 мин достигается 100% извлечение свинца. Превышение этого порога по сере ведет к обратному сульфидированию.
3. Разработаны методы металлизации свинца из кислородных соединений с использованием *S* и Na_2S. Обеспечено извлечение свинца более 99,8 % и благородных металлов в свинцовый коллектор на уровне более 99 %.
4. Предложен аммиачно-карбонатный способ конверсии сульфата натрия с получением в качестве товарных продуктов каустической соды и сульфата аммония.
5. Разработаны технологические и аппаратурно-транспортные схемы, выполнены металлургические расчеты материальных и энергетических потоков, определено основное оборудование.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы твердых продуктов реакций выполняли в Центре коллективного пользования «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» на последовательном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF 1800 и дифрактометрах: Shimadzu XRD 6000 и Shimadzu XRD 7000.

Список литературы

1. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Современные пирометаллургические технологии переработки сырья тяжелых цветных металлов Технология металлов. – 2007. – № 10. – с. 8–13.
2. С. П. Бакшеев, В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Извлечение свинца в металлическую фазу из природных сульфидных соединений в щелочной среде Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 12–17.
3. S. P Baksheev, V. S. Chekushin, N. V. Oleinikova Extraction of lead into a metallic phase from natural sulfide compounds in an alkaline medium Russian Journal of non-ferrous metals. – 2007. – Vol. 48, № 6. – P. 395–399.
4. В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев Термодинамика процессов плавки свинцовых сульфидных концентратов Совершенствование методов поиска и разведки, технологии добычи и переработки полезных ископаемых : сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Красноярск : ГУЦМиЗ, 2003. – С. 134–136.

5. С. П. Бакшеев, Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин Обзор исследований по термодинамике и кинетике восстановления свинца Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 1. – С. 16–19.
6. N. V. Oleinikova, V. S. Chekushin, S. P. Baksheev Reduction of metals from sulfides / // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48, № 2. – P. 88–91.
7. Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев К вопросу восстановления металлов из сульфидных соединений. Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота : сборник материалов Международной НПК, 15-17 мая. – Красноярск, 2006. – С. 161–165.
8. Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев Восстановление металлов из сульфидных соединений Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 7–11.
9. N. V. Oleinikova, V. S. Chekushin, S. P. Baksheev Reduction of metals from sulfides / // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48, № 2. – P. 88–91.
10. Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев Восстановление металлов из сульфидных соединений Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 7–11.
11. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Экстракционная технология извлечения золота из гравитационных и флотационных концентратов Золото Сибири: геохимия, технология, экономика : тезисы IV Международного симпозиума, 2-5 декабря. – Красноярск : КНЦ СО РАН, 2006. – С. 45.
12. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Закономерности экстракции золота в расплавленный свинец Современные наукоёмкие технологии – 2005. – № 3. – С. 64–66.
13. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова, А. И. Тыченко Экстракция золота из шлиховых промышленных продуктов в расплавленный свинец Технология металлов.– 2009. – № 8. – С. 2–7.
14. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Получение оксида натрия в восстановительных и обменных процессах с участием сульфата натрия Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3, № 3. – С. 311–320.
15. В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов /. – Красноярск : ООО «Поликом», 2011. – 332 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ СЫРЬЯ ДЛЯ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

А.Д. Фекличев[1], А.В. Бояринцев[1], С.И. Степанов[1], А.У. Назаров[2], И.В. Тен[2]*

[1]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия
[2]СП ООО «Sanoat Energetika Guruhi», Ташкент, Республика Узбекистан
fek.ad@yandex.ru

В статье предложена концептуальная схема комплексной гидрометаллургической переработки сланцевой золы месторождения Учкун (Актау) Республики Узбекистан с получением сырья для черной и цветной металлургии. Схема разработана на основании результатов лабораторных испытаний процессов окислительного обжига полукокса, сернокислотного агитационного и кучного выщелачивания сланцевой золы, гидролитического осаждения коллективного химического концентрата (полупродукта) из продуктивных растворов, карбонатного и щелочного селективного выщелачивания металлов из полупродукта нейтрализации сернокислотного продуктивного раствора.

Ключевые слова: *сланцевая зола; комплексная гидрометаллургическая переработка; сырьё для металлургии; окислительный обжиг; сернокислотное выщелачивание; кучное выщелачивание; гидролитическое осаждение; селективное выщелачивание*

COMPREHENSIVE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SHALE ASH TO PRODUCE RAW MATERIALS FOR FERROUS AND NON-FERROUS METALLURGY

A.D. Feklichev[1], A.V. Boyarintsev[1], S.I. Stepanov[1], A.U. Nazarov[2], I.V. Ten[2]*

[1]D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia
[2]Sanoat Energetika Guruhi, Tashkent, Republic of Uzbekistan
fek.ad@yandex.ru

The article proposes a conceptual scheme for the complex hydrometallurgical processing of shale ash from the Uchkun (Aktau) deposit in the Republic of Uzbekistan, with the production of raw materials for ferrous and non-ferrous metallurgy. The scheme was developed based on the results of laboratory tests of the processes of oxidative firing of semi-coke, sulfuric acid agitation and heap leaching of

shale ash, hydrolytic precipitation of a collective chemical concentrate (semi-product) from productive solutions, and carbonate and alkaline selective leaching of metals from the neutralization of the sulfuric acid productive solution.

Keywords: *shale ash; complex hydrometallurgical processing; raw materials for metallurgy; oxidative roasting; sulfuric acid leaching; heap leaching; hydrolytic precipitation; selective leaching*

Введение

Горючие сланцы (ГС) являются многокомпонентным органоминеральным полезным ископаемым, обладающим значительными потенциальными резервами производства энергии и химических продуктов. Сжигание и термическая переработка ГС сопровождаются образованием зольных отходов. Зольный остаток от сжигания ГС, в зависимости от состава, составляет от 45 до 85 %. С учетом крупных масштабов добычи ГС, происходит накопление значительных объемов различного рода минеральных отходов в золоотвалах [1].

Зольные остатки сжигания и термической переработки ГС являются существенным резервом дешевого сырья для производства разнообразного комплекса строительных материалов, и, прежде всего вяжущих веществ. В то же время, ценность ГС заключается в том, что они нередко в значительных количествах содержат некоторые сопутствующие химические элементы – алюминий, фосфор, натрий и др., а в промышленных концентрациях – уран, германий, молибден и другие ценные металлы [2].

Разрабатываемая РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с нефтегазовой компанией СП ООО «Sanoat Energetika Guruhi» Республики Узбекистан технология комплексной гидрометаллургической переработки золы ГС месторождения Актау, включает начальную стадию кучного выщелачивания (КВ) металлов. Метод КВ является перспективным и экономически оправданным способом извлечения ценных металлов из золоотвалов ГС [3].

Схема, рисунок 1, основана на сернокислотном КВ обожженной золы ГС с орошением водными растворами серной кислоты и включает следующие блоки:

- сжигание ГС с получением тепловой, электрической энергии и утилизацией дымовых газов;
- сернокислотное КВ ценных металлов (алюминий, железо, магний, молибден, ванадий, уран, цинк, медь, кобальт, никель, РЗЭ);
- комплексная переработка продуктивных сернокислых растворов с получением продуктов в виде железа прямого восстановления, глинозема, соединений ванадия, молибдена, урана, цветных металлов и РЗЭ;
- утилизация твердых минеральных силикатных остатков КВ с получением компонентов строительных материалов.

Термоокислительная обработка полукокса

На первом этапе сжигания ГС без доступа воздуха получается твердый продукт – полукокс, требующий проведения дополнительной стадии термоокислительной обработки для полного окисления и разложения органической части (кокса) и сульфидных компонентов (сера в составе сульфидов кальция, железа, молибдена, ванадия, меди, кобальта, никеля и др. соединений), которые являются «химическими депрессорами» сернокислотного КВ металлов.



Рис. 1. Схема переработки ГС месторождения Актау с сернокислотным КВ обожженной золы

Сернокислотное выщелачивание сланцевой золы

Сернокислотное выщелачивание сланцевой золы является начальной стадией гидрометаллургической переработки. На рисунке 2 представлены данные по извлечению молибдена, ванадия, урана, алюминия, железа и магния при разных режимах организации процесса.

Исходя из полученных данных видно, что высокие степени извлечения достигаются при капельном орошении и гидростатическом режимах, но так как гидростатический режим крайне продолжительный процесс, для применения в промышленности рекомендуется режим капельного орошения.

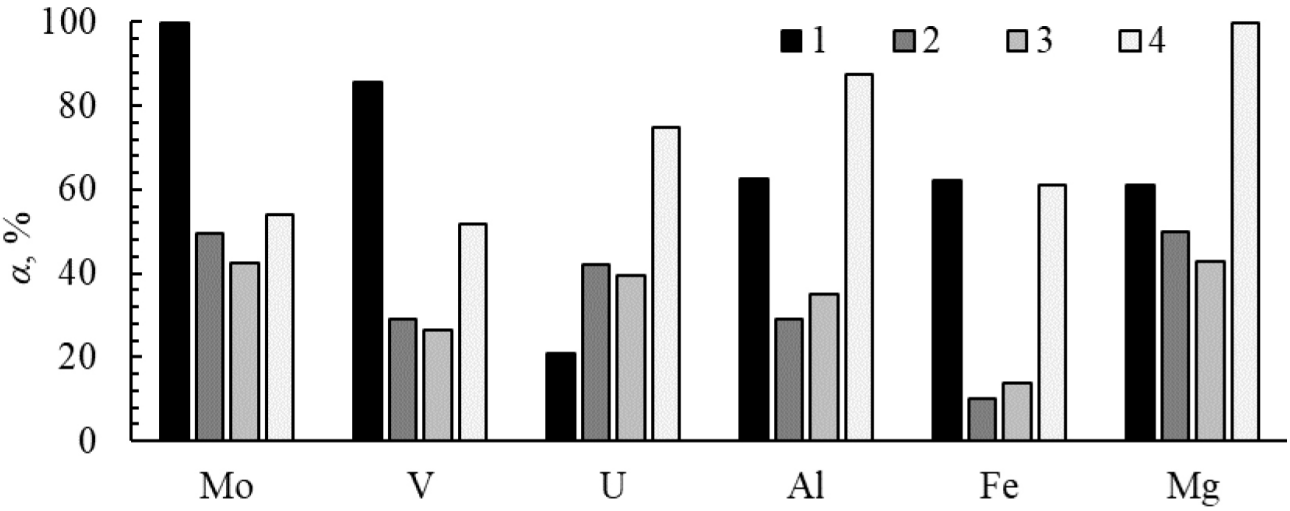


Рис. 2. Извлечение металлов (α) при выщелачивании сланцевой золы растворами 100 г/л H_2SO_4 при 20±5°С. (1) гидростатический режим (90 сут, Т:Ж = 1:10); (2) фильтрационный режим (300 мл/ч, 6,5 ч); (3) агитационный режим (Т:Ж = 1:10, 400 об/мин, 4 ч); (4) капельное орошение (8,5 мл/ч, 30 сут)

Для концентрирования ценных металлов и полноты взаимодействия серной кислоты с минеральной частью золы ГС, необходима организация рецикла части ПР, в качестве оборотного раствора, на орошение обожженной золы. На переработку выводится только часть ПР, с высокой концентрацией ценных металлов и пониженным остаточным содержанием серной кислоты. Кондиционный металлосодержащий продуктивный сернокислый раствор направляется на следующий этап многоступенчатой комплексной переработки с получением химических концентратов и соединений железа, алюминия, ванадия, молибдена, урана, цветных металлов.

Нейтрализация продуктивного раствора и осаждение коллективного химического концентрата

Продуктивный раствор, содержащий ценные металлы и 10-20 г/л H_2SO_4 перерабатывали с получением индивидуальных соединений или концентратов. На первой стадии переработки ПР проводили нейтрализацию серной кислоты 25%-м р-ром NH_4OH до pH=6,0-7,0. В результате нейтрализации происходило гидролитическое осаждение основной массы металлов, а осадок представлял собой коллективный химический концентрат. В отличие от большинства металлов, магний в данных условиях оставался в жидкой фазе. Сульфатно-аммонийный фильтрат, содержащий сульфат магния с примесью аммония упаривали при 95-100°С с получением суспензии кристаллов двойного сульфата магния-аммония и сульфата аммония. Из смеси кристаллов двойного сульфата магния-аммония и сульфата аммония после сушки и термолиза получали 75%-й безводный сульфат магния, пригодный для производства удобрений.

Селективное карбонатное выщелачивание молибдена, ванадия и урана из коллективного химического концентрата

Для выделения наиболее ценных микрокомпонентов, таких редких металлов как, молибден, ванадий и уран из гидролитических осадков нейтрализации ПР сернокислотного КВ обожженной золы ГС может быть использован способ карбонатного выщелачивания с использованием карбонатов, бикарбонатов или их смесей щелочных металлов или аммония. В карбонатных и смешанных карбонатно-бикарбонатных средах уран(VI) образует устойчивые растворимые карбонатные комплексные соединения, молибден и ванадий также образуют растворимые оксоанионы.

Подходящим реагентом для извлечения молибдена и ванадия является карбонат натрия с добавлением перекиси водорода для окисления металлов до высших валентных состояний. За две ступени выщелачивания КХК раствором 1М Na_2CO_3 + 0,1М H_2O_2 при Т:Ж = 1:5 и 25°С были достигнуты степени извлечения для Mo – 63,3%, для U – 41,9%, для V – 44,8%. Для повышения извлечения металлов в карбонатный раствор требуются дальнейшие исследования. Карбонатный раствор, содержащий молибден, ванадий и уран является пригодным для дальнейшей переработки сорбционными методами с использованием селективных сильноосновных анионитов. Продуктами сорбционной переработки являются индивидуальные высокочистые соединения урана (U_3O_8), молибдена (парамолибдат аммония (ПМА); H_2MoO_4 или MoO_3) и ванадия (метаванадат аммония (МВА) – NH_4VO_3 или пентаоксид диванадия – V_2O_5).

Щелочное выщелачивание алюминия

Промытый железосодержащий остаток после карбонатного окислительного выщелачивания молибдена, ванадия и урана направлялся на щелочное выщелачивание алюминия водными растворами 3М NaOH при 90°С и Т:Ж = 1:3. В данных условиях была достигнута полнота извлечения алюминия в жидкую фазу. Щелочной алюминатный раствор может быть переработан методом декомпозиции с выделением гидроксида алюминия, а щелочной раствор рециклирован на стадию щелочного выщелачивания алюминия. После извлечение алюминия, в твердой фазе концентрируется железо, содержание которого, в пересчете на Fe_2O_3 составляло более 66%. Железосодержащий остаток может быть использован в качестве исходного сырья для прямого восстановления в присутствии углеродсодержащего восстановителя (углерод, кокс, монооксид углерода) с получением продукта – железа прямого восстановления.

Выводы

Предложенные в работе гидрометаллургические процессы могут являться элементами схемы комплексной переработки сланцезольных отходов с извлечением

ценных микро- и макрокомпонентов. Термообработка сырья позволяет удалить «химические депрессоры», препятствующие выщелачиванию металлов, а рецикл сернокислых растворов – повысить эффективность использования реагентов и концентрацию целевых элементов в ПР. Селективное выделение урана, молибдена, ванадия может быть достигнуто за счёт комбинации процессов селективного выщелачивания и ионообменной сорбции. Для селективного выделения алюминия из сланцевой золы апробированы технические решения действующего глиноземного производства – процессы карбонизации и декомпозиции. Схема переработки направлена на минимизацию объёмов техногенного отхода с вовлечением большинства компонентов в производственный цикл. Продуктами комплексной переработки являются химические соединения молибдена, ванадия, урана, глинозем, железо прямого восстановления, сульфат магния. В то же время, для повышения сквозного извлечения ценных металлов в конечные ликвидные продукты и рентабельности технологии требуется дальнейшая оптимизация условий предложенных процессов.

Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Алматов И.М., Хайитов О.Г. Разработка комплексной технологии переработки полукокса горючих сланцев месторождения Актау. *Горный журнал Казахстана*. 2024, № 6, с. 26-32.
2. Умарова И.К., Хайитов О.Г., Бердикулов Ш.А. Технологические исследования на обогатимость золотосодержащих руд месторождения Кызылалма участка Самарчук. *Горный журнал Казахстана.* 2022, №1, с. 43-48.
3. Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И., Назаров А.У., Тен И.В. Сернокислотная переработка сланцевой золы месторождения Актау с извлечением редких и цветных металлов. *Международный конгресс по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ-2026»: Сборник тезисов.* Москва, 20-22 мая 2026 г. – Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2026. С. 242 – 243.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕДНЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

В.Д. Хахалин[1,2], А.А. Комков[1], С.В. Быстров[1]*

[1]Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», Москва, Россия
[2]ООО «НОРД Инжиниринг», Москва, Россия
hahalin_vladimir@mail.ru

Проведено исследование процесса барботажного сульфидирующего обеднения элементарной серой конвертерного медно-никелевого шлака с отношением Cu/Ni ~0,5. Лабораторные эксперименты проведены в барботажных условиях при температуре 1250 °С с расходом сульфидизатора 2,5-17,5 % от массы исходного шлака.

Показано, что степень усвоения серы расплавом в нейтральных условиях варьируется в широком диапазоне от 13,18 до 55,66 %. Максимальное значение получено при расходе элементарной серы 10 % от массы исходного шлака, что обеспечивает достижение остаточных содержаний Cu, Ni и Co на уровне 0,19, 0,27 и 0,45 % соответственно. Для снижения перехода серы в газ необходимо постоянно поддерживать низкое содержание магнетита.

Ключевые слова: *обеднение шлаков; медно-никелевый конвертерный шлак; элементарная сера; барботажное сульфидирование; степень усвоения серы; остаточное содержание металлов; магнетит; барботажные условия*

STUDY OF THE DEPLETION PROCESS OF COPPER-NICKEL CONVERTER SLAGS BY ELEMENTAL SULFUR

V.D. Khakhalin[1,2], A.A. Komkov[1], S.V. Bystrov[1]*

[1]MISIS University, Moscow, Russia
[2]NORD Engineering LLC, Moscow, Russia
hahalin_vladimir@mail.ru

The process of gas-stirred sulfidizing cleaning of copper-nickel converter slag with a Cu/Ni ratio of ~0.5 using elemental sulfur was investigated. Laboratory experiments were conducted under gas-stirred conditions at a temperature of 1250 °C with a sulfidizer consumption of 2.5–17.5% of the initial slag mass.

It is shown that the degree of sulfur assimilation by the melt under neutral conditions varies over a wide range from 13.18 to 55.66%. The maximum value was obtained at an elemental sulfur consumption of 10% of the initial slag mass. To reduce the transfer of sulfur into the gas phase, it is necessary to con-

tinuously maintain a low magnetite content. It was established that at an elemental sulfur consumption of 17.5% of the initial slag mass, the residual contents of Cu, Ni, and Co are 0.11, 0.12, and 0.40%, respectively. A positive effect of a decrease in the slag yield on the recovery of non-ferrous metals is noted.

Keywords: *slag depletion; copper-nickel converter slag; elemental sulfur; bubbling sulfidization; sulfur uptake degree; residual metal content; magnetite; bubbling conditions*

Введение

В современной мировой и отечественной практике получение металлического никеля катодного качества преимущественно осуществляется путем переработки сульфидных медно-никелевых руд и концентратов [1]. Пирометаллургический способ, включающий операции плавки на штейн и последующего конвертирования, сопровождается образованием значительных объемов шлаков. Ввиду содержания значительного количества цветных металлов шлаки подвергаются обеднению. Традиционно для этого применяется восстановительно-сульфидирующий способ в электропечах, суть которого заключается в восстановлении оксидов металлов и их последующем сульфидировании с образованием бедного штейна, который служит коллектором извлекаемых из шлака цветных металлов. В качестве реагентов используют, как правило, коксик и железосодержащие сульфидные материалы, например пирит или медно-никелевую руду. Данный способ является достаточно эффективным, но в то же время характеризуется низкой производительностью, введением в состав продуктов дополнительного количества железа и повышенными энергетическими затратами.

Одним из альтернативных способов является обеднение в барботажных условиях с использованием элементарной серы, как безжелезистого сульфидизатора. В работе [2] исследовали процесс сульфидирования расплава окисленных никелевых руд (ОНР) применительно к условиям жидкофазного процесса плавки в печи Ванюкова газообразной и комовой элементарной серой при температурах 1300 и 1350 °С. В результате лабораторных исследований в нейтральных условиях было зафиксировано, что при подаче комовой серы на поверхность расплава образование сульфидной фазы отсутствовало, а в случае продувки парами проходило сульфидирование с образованием штейна, но выход штейна составил не более 3 % от массы исходной руды. Очевидно, процесс сульфидирования богатого по цветным металлам оксидного расплава (с точки зрения химического состава ОНР принципиально мало отличаются от шлаков медно-никелевых производств) требует дальнейшего исследования для его оптимизации и повышения эффективности извлечения цветных металлов.

Целью настоящей работы является исследование процесса сульфидирующего обеднения элементарной серой путем инжекции твердого материала в расплав.

Предлагаемый метод позволяет добиться повышения доли усвоения элементарной серы и снижения затрат на ее подготовку.

Материалы и методы исследования

Элементный анализ исходного конвертерного медно-никелевого шлака проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900 X-Ray Workstation (табл. 1). Сумма содержаний никеля и меди составляет 2,04 %, а отношение Cu/Ni равняется ~0,5.

Таблица 1.

Химический состав конвертерного медно-никелевого шлака

Компонент	Cu	Ni	Co	Fe	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Прочие	Всего
Содержание, % масс.	0,67	1,37	0,72	53,19	1,01	19,30	0,67	0,95	0,49	21,63	100,00

В ходе выполнения работы варьировали расход элементарной серы (ГОСТ 127.2-93) от 2,5 до 17,5 % от массы исходного шлака при постоянной температуре 1250 °С. Инжекция осуществлялась в токе аргона (марка 6.0) со средним расходом 0,6-0,8 г/мин. После окончания подачи сульфидизатора расплав отстаивали для разделения продуктов. Во всех экспериментах шлак сохранял жидкотекучесть и корректировка его состава флюсами не осуществлялась.

Результаты

При инжекции элементарной серы в ванну расплава происходит ее быстрый нагрев и испарение внутри расплава. Образующиеся пары серы взаимодействуют с компонентами шлака. Первые порции подаваемой серы преимущественно расходуются на восстановление магнетита по реакции (1) практически без образования сульфидов, что сопровождается интенсивным выделением газа и, как следствие, относительно низким усвоением серы расплавом. Данный этап протекает до остаточного содержания магнетита в шлаке около 5-8 % [3].

$$S_{2(г)} + 4(Fe_3O_4) = 12(FeO) + 2SO_{2(г)}. \quad (1)$$

По мере снижения концентрации магнетита в шлаке развивается процесс сульфидирования железа по реакциям (2) и (3), при этом выход серы в газ и интенсивность газообразования снижаются.

$$3S_{2(г)} + 4(FeO) = 4(FeS) + 2SO_{2(г)}, \quad (2)$$

$$S_{2(г)} + 8(FeO) = 2(FeS) + 2(Fe_3O_4). \quad (3)$$

В результате описанных реакций происходит повышение активности сульфида железа в шлаке вплоть до предельного значения, соответствующего формированию отдельной фазы.

По мере увеличения расхода элементарной серы в исследуемом диапазоне от 2,5 до 17,5 % от массы исходного шлака наблюдается (рис. 1) повышение извлечения

цветных металлов в штейн. Для никеля данный показатель варьировался от 58,82 до 93,10, меди – 42,23-87,53, кобальта – 21,63-56,33 %.

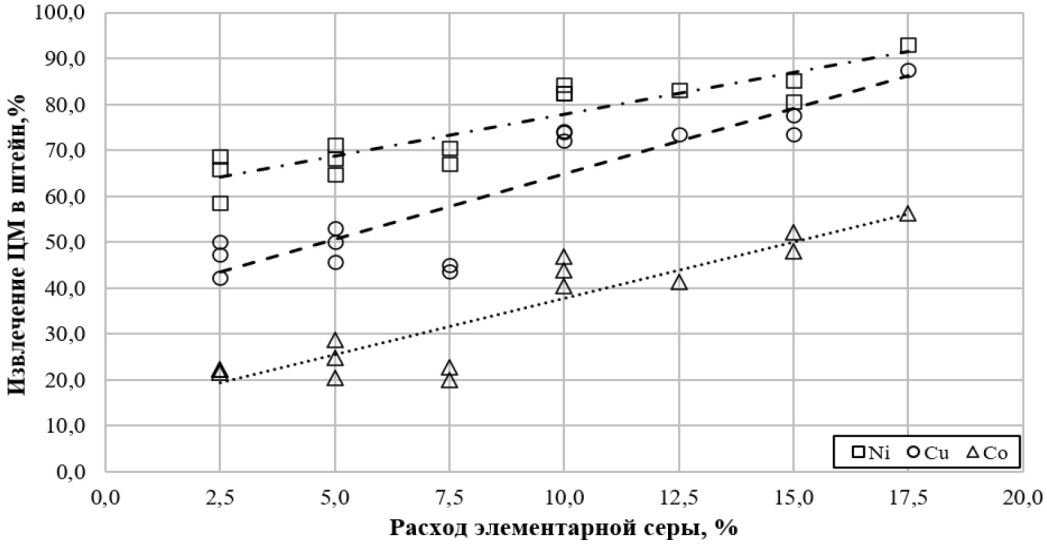


Рис. 1. Влияние расхода элементарной серы на извлечение ЦМ в штейн

Значение усвоения серы расплавом рассчитывалось по отношению массы серы, перешедшей в расплав, к массе поданного сульфидизатора. В исследуемом диапазоне расхода элементарной серы (рис. 2) показатель изменялся в интервале от 13,18 до 55,66 %. Максимум усвоения серы расплавом зафиксирован при расходе сульфидизатора около 10 %.

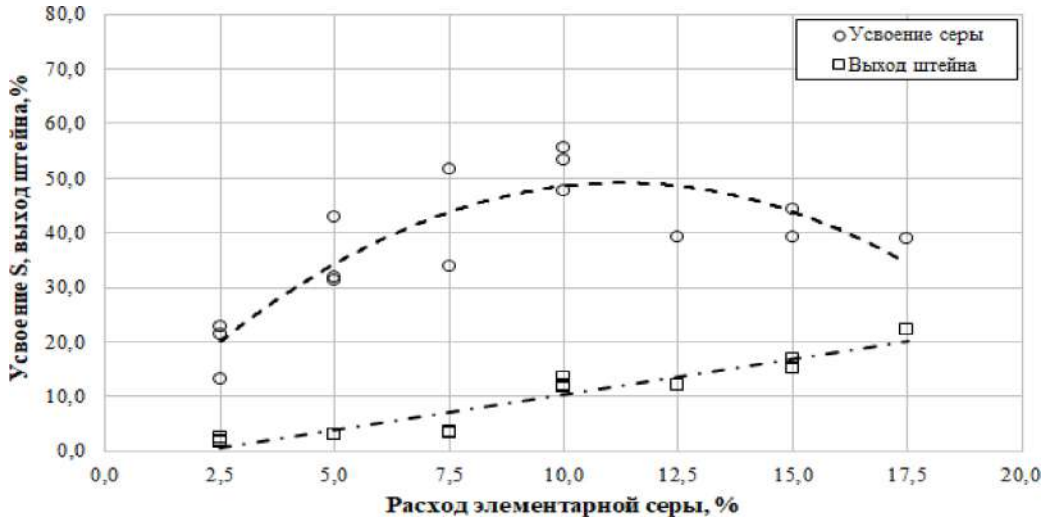


Рис. 2. Влияние расхода элементарной серы на усвоение серы расплавом и выход штейна

В табл. 2 представлены данные о выходах и химических составах продуктов, полученных в результате сульфидирующего обеднения с расходом элементарной серы 10,0 % от массы исходного шлака. Полученный шлак характеризуется остаточными содержаниями Cu, Ni и Co 0,19, 0,27 и 0,45 % соответственно. Коэффициент распределения $L_{[]/()}$ меди равен 20,89, никеля – 34,08, кобальта – 4,25.

Таблица 2.

Выход и химический состав продуктов обеднения при расходе серы 10,0 %

Выход, %		Содержание, % масс.											
		Cu		Ni		Co		Fe		S		SiO_2	
шт.	шл.	шт.	шл.	шт.	шл.	шт.	шл.	шт.	шл.	шт.	шл.	шт.	шл.
11,86	90,38	4,01	0,19	9,10	0,27	1,90	0,45	52,78	45,05	27,02	3,73	3,20	26,33

Выводы

Проведены исследования процесса обеднения элементарной серой конвертерного медно-никелевого шлака с отношением Cu/Ni ≈ 0,5. Установлено, что максимально достигнутому усвоению серы расплавом 55,66 % соответствуют остаточные содержания Cu, Ni и Co в шлаке 0,19, 0,27 и 0,45 % соответственно. Для повышения показателя усвоения серы необходимо непрерывно поддерживать низкий уровень концентрации магнетита на протяжении всего процесса.

Список литературы

1. Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011). Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. In Elsevier eBooks. https://doi.org/10.1016/c2009-0-63541-8;
2. Щелкунов В.В. Процессы штейнообразования при плавках окисленных никелевых руд: диссертация кандидата технических наук: 05.16.02. – Москва, 2011. – 106 с
3. И. П. Плотников, А. А. Комков, С. В. Быстров. Поведение меди и серы при высокотемпературном сульфидировании элементарной серой шлаков медеплавильного производства // Металлург. – 2023.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗЛОЖНИЦ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ШЛАМЫ ПОСЛЕ ОТЛИВКИ И ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ АНОДНОЙ МЕДИ

А.Д. Бородин

ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия
BorodinAD@nornik.ru

В докладе исследуется миграция компонентов противопригарных покрытий (шамотного мертеля и сульфата кальция) из изложниц в электролитные шламы в ходе отливки и электрорафинирования анодной меди.

Ключевые слова: *миграция компонентов; противопригарные покрытия; изложницы; электролитные шламы; электрорафинирование меди; анодная медь; шамотный мертель; ангидриты ($CaSO_4$)*

STUDY OF THE MIGRATION OF COMPONENTS FROM ANODE COATINGS INTO ELECTROLYTE SLUDGE FOLLOWING CASTING AND ELECTROREFINING OF ANODE COPPER

A.D. Borodin

Gipronickel Institute LLC, St. Petersburg, Russia
BorodinAD@nornik.ru

This report examines the migration of anti-stick coating components (chamotte mortar and calcium sulfate) from the casting molds into the electrolytic sludge during the casting and electropolishing of anode copper.

Keywords: *component migration; anti-stick coatings; molds; electrolyte sludges; copper electrorefining; anode copper; fireclay mortar; anhydrites ($CaSO_4$)*

Введение

Электрорафинирование меди является ключевым гидрометаллургическим процессом, обеспечивающим получение катодов высокой чистоты и концентрирование благородных (Ag, Pd) и сопутствующих (Se, Te) элементов в электролитный шлам. Отливка анодов сопряжены со значительными термическими и адгезионными нагрузками на кристаллизационные формы. Для предотвращения адгезионного

схватывания расплава меди к медным изложницам применяют шамотный мертель [1]. Однако его инертная алюмосиликатная матрица склонна к механическому выносу потоками жидкого металла с последующей миграцией в гидрометаллургические среды. В рамках первых двух этапов настоящего исследования, были разработаны составы противопригарных покрытий на основе природного и синтетических ангидритов ($CaSO_4$), проведена оценка их адгезии к изложницам, а также их влияние на структуру и характер ликвационной неоднородности примесей в затвердевшем аноде [2,3].

Цель работы – установление закономерностей миграции структурообразующих компонентов разделительных покрытий (шамотного мертеля и сульфата кальция) в объем электролитных шламов, а также оценка влияния продуктов деструкции покрытий на кинетику пассивации анодов и селективность распределения элементов в шламе.

Методика проведения работы

Электрохимическое растворение анодов из предыдущих работ [2,3] проводили в лабораторной электролизной ванне с подогревом циркулирующего электролита (использовали ультразвуковую ванну, заполненную водой) при следующих условиях [4]:

– Сила тока в цепи: I = 2,835 А;
– Плотность тока: i = 300 А/м^2);
– Кислотность оборотного сернокислого электролита: 300 г/дм^3;
– Объём электролита – 1 дм^3;
– Температура электролита: 60 °С;
– Фиксируемый рабочий диапазон напряжения: 0,3 – 0,6 В.

Аноды устанавливали в медные шины, опирающиеся на стенки пластиковой ванны (рис. 1), заполненной электролитом, в заранее прорезанные пазы ввиду отсутствия ушей у анодов. Катодные основы изготавливали из медных листов марки М0. Регулировку напряжения и силы тока осуществляли с помощью внешнего блока питания. Для снижения сопротивления тока в ходе экспериментов осуществляли регулярную промывку анодов от пассивирующих слоев шлама водой при отключении напряжения и циркуляции электролита (рис. 2). Собранный электролит фильтровали с промывкой и сушкой шлама.

Для сбора одной партии шлама, необходимого по объёму для выполнения РСМА, было проведено по 4 опыта, всего – 8 опытов в рамках данной работы. Электролиз одной серии из 3 катодов и 2 анодов проводили в течение 48 часов с перерывами

Объекты исследования – 2 образца медных шламов, полученных при электролитическом рафинировании лабораторных анодов:

1. **Базовый** – получен при растворении анодов, отлитых с применением чистого шамотного мертеля

2. **Опытный** – сборный образец, скомплектованный после проведения 4 серий электролиза анодов с покрытиями изложниц из предыдущих работ [2,3]:

- 1-я серия – смесь природного ангидрита и мертеля в соотношении 1:1;
- 2-я серия – смесь обожженного ангидрита и мертеля в соотношении 1:1;
- 3-я серия – смесь безобжигового ангидрита, мертеля и углерода в соотношении 1:1:1;
- 4-я серия – смесь безобжигового ангидрита и мертеля в массовом соотношении 1:1

Толщина покрытий на изложницах во всех опытах – 0,1 мм.



Рис. 1. Лабораторная электролизная ванна



Рис. 2. Осадок шлама в электролите

Определение элементного состава микрообъемов шлама и проведение картирования (EBSD) с целью визуализации распределения зёрен компонентов в объёме шлама, проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на аналитическом комплексе Tescan TIMA 3 с интегрированной системой микроанализа Oxford X-Act.

Результаты исследований

По внешнему виду отфильтрованные промытые шламы рафинирования анодов с мертелем и ангидритом (рис. 3, 4, соответственно) представляли собой рыхлые тонкодисперсные порошки и были практически неотличимы друг от друга.

Для установления механизма перехода примесей в шлам из медной составляющей анода и остатков покрытий, были собраны отдельные спектры, представленные в табл.1. EBSD снимки с распределением нескольких компонентов, обнаруженных в шламах (Cu, Ni, S, Cl, Si, Al), представлены на рис. 5,6.



Рис. 3. Шлам электрорафинирования анодов с остатками мертеля



Рис. 4. Шлам электрорафинирования анодов с остатками ангидрита

Таблица 1.

Состав спектров шлама электрорафинирования, % масс.

Cu	Ni	Fe	S	O	Al	Si	Ca	K	Cl	Ti	Ag	Pd	Se	Te
Противопригарное покрытие – Шамотный мертель														
89,9			0,8	7,8	0,7				0,7					
90,8			1,4	6,5					1,3					
90,2	0,8		3	2,5	1				2,1		0,2	0,2		
8	59,2	2,9	2,3	25,3	0,3				2					
4,4	66,5	3,1	1,1	23,3	0,3				1,1					
9,6	76,9	1,7	1,1	7,5	0,6	0,5			0,4		0,7		1,1	
38,1	4,6	3,8	6,4	16,5		0,5			1,1		10,7	5,8	9,3	1,6
39,6	2,2	0,2	4,2	8,3					0,5		18,6	3	20,3	3,1
42,7	2	0,2	4,4	8,5		0,8			1,1		8,7	0,6	26,3	4,7
45,5	2,7	0,2	11,2	32,6					2,7		1,9	1	1,9	0,3
1,1		0,2		48,6	2,9	46,7			0,2	0,2				
1,3		0,2	0,6	53,3	4,2	38,7			0,5	0,2				
0,9		0,2		46,2	34,7	17,9								
0,9		0,2		45,5	35	18,4								
75,1			13,9	2,9					5,6		0,6		2	
60,4	2,2	0,2	20,6	13,9					1,4				1,3	
56,2	1,2		17,6	10		0,7			14,3					
57,3	1,3		17,7	11					12,8					
Противопригарное покрытие – Ангидрит														
73,4			13,5	4,6	0,8	0,1			7,5					
66,2	1,5	0,2	14,5	8,8	1,4	0,3			6,5		0,6			
56,9			23,7	5,7	0,8				13					
45,2	5,2	0,4	10,6	27	1,7	0,2			2,2		1,9	2,1	3	0,4
9,8	76,3	0,8	4,3	5,6	1,1				2,1					
70,7	2,5		19,3	3,9	1,1		0,3		0,9		1,4			
12,4	0,9	1	6,2	29,6	29,2	15,8	0,6	0,4	2	1,9				
2,8	0,3	0,5	1	34,5	46,8	13,1			0,3	0,7				
45,9	3,9		15,4	13,2		1,5			2,2		2,8		12,5	2,5
55,9	10,9	0,3	13,8	12,2	1,2	1,9	0,1		1,9		0,8		0,8	
71			20,1	4,4	1,2	0,4			2,3		0,8			
62,4	0,9	0,2	22,8	9,3		0,7			1,7		1		1	

В процессе электрорафинирования в течение первых 4 часов неоднократно происходил рост диффузионного сопротивления (напряжения на ванне) ввиду пассивации анодов, с начальных 0,3 В до 0,6 В и выше. Причём, рост напряжения при электролизе анодов с остатками шамотного мертеля происходил чаще. Так, за 4 часа производили отключение ванны при превышении 0,6 В на промывку анодов водой 2 раза в час. При электролизе анодов с остатками ангидрита промывку проводили 1 раз в час. Внешний вид анодов до и после отмывки представлен на рис. 7,8, соответственно.

1) Данное явление в случае использования мертеля объясняется эффектом механического экранирования. Крупные, жесткие конгломераты силикатов из мертеля цементируют структуру формирующегося прианодного шлама. В условиях высокой плотности тока это приводило к резкому снижению эффективной пористости осадка и блокировке диффузионных каналов [5]. Скорость отвода ионов Cu^{2+} от фронта растворения в объем электролита снижалась, вызывая концентрационную пассивацию анода.

2) В случае использования опытных смесей, благодаря растворению их сульфат-кальциевой составляющей, жесткий каркас мертеля деструктурировался, и прианодный шлам сохранял более высокую проницаемость и развитую капиллярную структуру. Это обеспечивало стабильный массоперенос и минимизировало поляризационные потери.

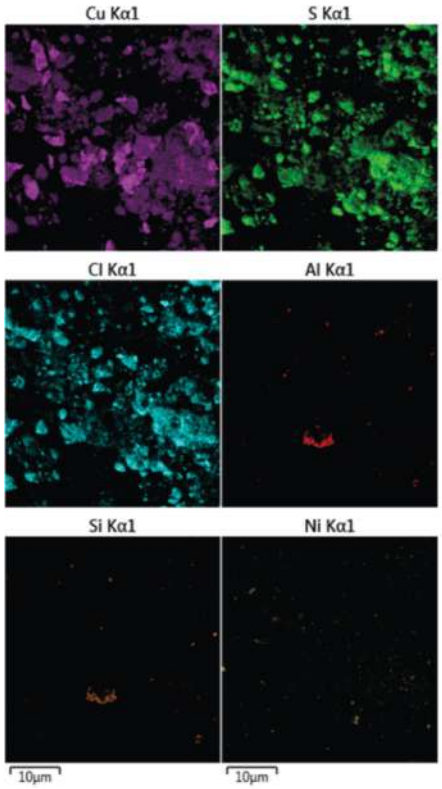


Рис. 5. EBSD изображения компонентов шлама электрорафинирования анодов с шамотным мертелем

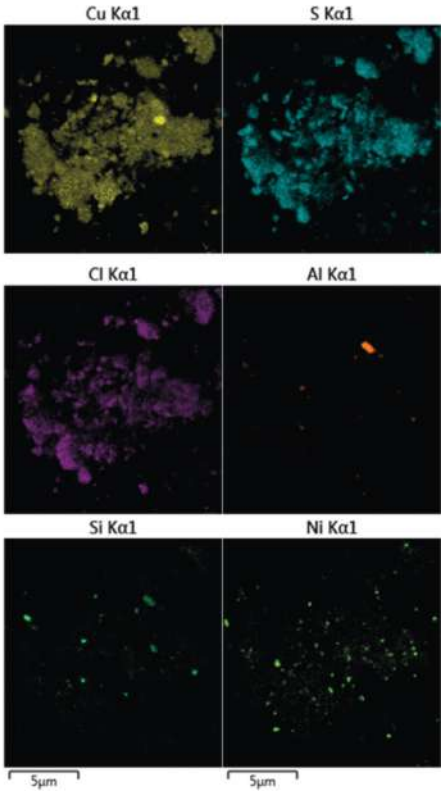


Рис. 6. EBSD изображения компонентов шлама электрорафинирования анодов с ангидритом



Рис. 7. Тёмные следы шлама на поверхности медных анодов



Рис. 8. Аноды после отмывки

Поведение ионов кальция

По данным РСМА опытного шлама, концентрация кальция – основного индикатора ангидритовой части покрытия – во всех исследованных микрообъемах находится ниже предела чувствительности, либо составляет следовые значения (< 0,5 %). Данный фактор обусловлен протеканием двух последовательных физико-химических процессов:

1. На стадии водяного охлаждения отлитых анодов безводный сульфат кальция из покрытия претерпевает реакцию гидратации с переходом в дигидрат сульфата кальция.

Указанный фазовый переход характеризуется резким увеличением мольного объема кристаллической решетки на 31,2 % (с 46,0 $см^3$/моль для ангидрита до 74,2 $см^3$/моль для дигидрата). В условиях термоудара, генерируемого медью при охлаждении, объемное расширение кристаллов гипса приводило к раскрытию микротрещин, механическому разрыхлению смесевой матрицы и самоотслоению основной массы покрытия от тела анода.

2. При последующем погружении анодов в сильнокислый электролит деструктурированная гипсовая фаза растворяется по механизму комплексообразования с образованием растворимого гидросульфатного комплекса кальция (1):

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O \quad (1)$$

В сильнокислой среде за счет высокой активности ионов H^+ подавляется диссоциация серной кислоты по второй ступени. Равновесие смещается в сторону преобладания гидросульфат-анионов (HSO_4^-). Связывание освобождающихся при растворении гипса ионов Ca^{2+} в стабильный нейтральный комплекс резко снижает концентрацию свободных катионов кальция в придиффузионном слое. Согласно принципу Ле Шателье, это сдвигает константу растворимости соединения в сторону ЖФ. Повышение температуры до 60 °С в сернокислой среде увеличивает предел растворимости сульфата кальция в данной среде до значений порядка 3,8-4,2 г/$дм^3$.

При рабочем объеме электролита 1 дм^3, полный переход Ca из остатков покрытия в раствор обеспечивает его фоновую концентрацию на уровне тысячных долей грамма на литр, что значительно ниже предела насыщения и в дальнейшем выводится из оборотного цикла ванны, а глубоко отрицательное значение стандартного потенциала (Ca^{2+} = -2,87 В) обеспечивает получение чистой меди [6].

Поведение прочих компонентов

Анализ локальных спектров (таблица 1) подтверждает сохранение термодинамических условий кристаллизации примесей, установленных во статье цикла исследований [3].

Алюмосиликатные компоненты шамотного мертеля термодинамически стабильны в концентрированных растворах серной кислоты и не подвергаются химическому разрушению. Смытые потоками расплава твердые частицы мертеля остаются на поверхности меди, впоследствии при электролизе формируя в структуре шлама протяженные балластные поля оксидов.

По данным РСМА базового шлама, в спектрах с высоким содержанием алюминия (до 35 % Al) и кремния (до 46,7 % Si) зафиксированы пиковые концентрации кислорода (до 53,3 % O), что подтверждает оксидную (силикатную) природу балласта. В данных силикатных спектрах благородные металлы Ag и Pd отсутствуют, формируя обособленные фазы.

Поскольку опытный шлам является сборным и объединяет осадки от переработки анодов с остатками четырех различных рецептур покрытий изложниц, его элементный состав по РСМА демонстрирует стабильное и закономерное присутствие алюмосиликатных матриц. Присутствие во всех исследованных спектрах опытного шлама высоких концентраций кремния (до 15,8 % Si) и алюминия (до 46,8 % Al) обусловлено сквозным вкладом шамотного мертеля, который целенаправленно вводили во все покрытия изложниц.

Благородные металлы селективно концентрируются в виде изоморфных халькогенидных фаз [7]. В базовом шламе зафиксировано сопряженное выделение серебра (до 18,6 %) и палладия (до 5,8 %) с селеном (до 26,3 %) и теллуром (до 4,7 %), что отвечает стехиометрии интерметаллидов типа Ag_2Se [8,9]. В опытном шламе благородные элементы также концентрируются сопряженно в зонах, свободных от оксидного каркаса: в спектре 4 зафиксировано до 2,8 % Ag, 2,1 % Pd, 12,5 % Se и 2,5 % Te.

Присутствие хлора во спектрах проб обусловлено добавкой соли (NaCl) в электролит для осаждения растворенных ионов Ag^+ в виде кераргирита (AgCl) [10].

Наличие избыточных пиков серы и кислорода в силикатных спектрах пробы шлама с мертелем указывает на повышенное сорбционное удерживание маточного электролита (в виде $CuSO_4 \cdot nH_2O$) развитым алюмосиликатным каркасом мертеля.

Заключение

Проведённые исследования подтвердили, что замена шамотного мертеля на противопригарное покрытие, содержащее ангидрит ($CaSO_4$) оказывает положительное влияние на процессы отливки и электрорафинирования медных анодов.

1) Ангидритовая часть покрытий подвергается деструкции: при водяном охлаждении происходит гидратация с образованием гипса, сопровождающаяся самоотслоением покрытия от поверхности анода. Остаточный слой покрытия (≈ 2 мкм) растворяется в электролите по механизму ступенчатого комплексообразования с образованием устойчивого гидросульфатного комплекса, исключая его накопление в шламе.

2) Введение ангидрита обеспечивает разрыхление жестких силикатных фаз в прианодной зоне. Хотя алюмосиликаты зафиксированы во всех спектрах шлама из-за присутствия мертеля, растворение сопутствующих сульфатов делает эти включения дискретными. Они не вызывают цементации осадка и не блокируют диффузионные каналы. В результате, общая склонность анодов к пассивации снижается, частота промывок анодов сокращается до 2 раз, стабилизируется массоперенос и снижаются поляризационные потери.

3) Физико-химическое поведение примесей в шламах при использовании ангидритовых композиций полностью согласуется с фундаментальными закономерностями кристаллизации благородных и сопутствующих элементов (Ag, Pd, Se, Te) в форме халькогенидных фаз, изученных на прошлых этапах цикла. Очистка структуры шлама от сплошной балластной матрицы покрытия обеспечивает селективное концентрирование ценных компонентов в обособленных микрообъёмах, подтверждая перспективность внедрения разработанных составов в технологию огневого рафинирования меди.

Таким образом, применение ангидрита в покрытиях является перспективным направлением в технологии рафинирования меди. Дальнейшие исследования целесообразно сосредоточить на масштабировании процесса, оценке долговечности покрытий при многократном использовании изложниц, а также на анализе влияния накопления кальция в оборотном электролите на смежные переделы.

Список литературы

1. Пахомова Г.А., Пахомов Е.А. Электрорафинирование меди: учебное пособие. // Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2018. – 116 с.
2. Бородин А.Д., Крупнов Л.В., Ванюкова Н.Д. Зависимость структуры медных анодов от состава противопригарных покрытий и способа их нанесения. Часть I // Журнал СФУ. Техника и технологии, 2024. – 17(6). – С. 723–738.
3. Бородин А.Д., Крупнов Л.В., Ванюкова Н.Д., Величко В.В. Зависимость структуры медных анодов от состава противопригарных покрытий и способа их нанесения. Часть II // Журнал СФУ. Техника и технологии, 2025. – 18(2). – С. 221–240.

4. Останин Н.И., Рудой В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б. Теория и технология получения цветных металлов электролизом: учебно-методическое пособие / под общ. ред. Ю.П. Зайкова. // УрФУ. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2022. – 174 с.
5. Hiskey J.B. Anode passivation in copper electrorefining // Hydrometallurgy, 1988. – Vol. 21. – №1. – P. 101-115.
6. Zhang L., Wang H. Electrochemical behavior of calcium ions in sulfate electrolytes at elevated temperatures // Hydrometallurgy, 2021. – Vol. 204. Art. 105689.
7. Davenport W.G., King M.J., Schlesinger M.E., Biswas A.K. Extractive Metallurgy of Copper. // 5th ed. Oxford: Elsevier, 2011. – 480 p.
8. Fray D.J., Chen T.T. Electrorefining of copper, nickel and cobalt // SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook, 2019. – P. 1155-1172.
9. Lee J., Kim S. Influence of anode slime composition on copper electrorefining // Hydrometallurgy, 2022. – Vol. 210. Art. 105890.
10. Habashi F. Handbook of Extractive Metallurgy. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. – Vol. 2. – 1552 p.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТРИОКСИДА СУРЬМЫ

*К.Л. Тимофеев[1,2], Р.С. Воинков[1,2], И.С. Коновалов[1], В.И. Загребалов[*1], С.В. Костромин[1]*

[1]АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия
[2]НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», Верхняя Пышма, Россия
V.Zagrebalov@uralcopper.com

В представленной работе исследовано влияние остаточного содержания серы в продукте окислительного обжига сурьмяного концентрата на выход самого огарка, проанализировано извлечение в газовую фазу мышьяка. Рассмотрено влияние степени десульфуризации на выход черновой сурьмы на стадии восстановительной плавки.

Было определено, что повышение температуры обжига выше 500-550 °С не приводит к существенному улучшению технологических показателей. При этом извлечение As и S в газовую фазу составило, соответственно, 12,1-55,3 % и 64,0-99,0 %. Полученный после частичного удаления As и S огарок был использован в качестве исходного сырья на восстановительной плавке. Выход черновой меди достигал 29,5-30,4 %, а извлечение Sb варьировалось в пределах 90,85-91,4 %.

Полученные опытные данные по извлечению S и As, а, следовательно, и правильность выводов по влиянию на восстановительную плавку были подтверждены математически. Для этого был рассчитан критерий Смирнова, позволяющий произвести идентификацию и отсев грубых погрешностей (ошибок), в т.ч. возникающих в результате изменения условий экспериментов ввиду человеческого фактора.

Ключевые слова: *сурьмяный концентрат; окислительный обжиг; десульфуризация; восстановительная плавка; черновая сурьма; триоксид сурьмы; извлечение сурьмы; мышьяк; сера*

EFFECT OF THE DE-SULFURIZATION DEGREE ON VARIOUS SYSTEM PARAMETERS IN THE PRODUCTION OF ANTIMONY TRIOXIDE

*K.L. Timofeev[1,2], R.S. Voinkov[1,2], I.S. Konovalov[1], V.I. Zagrebalov[*1], S.V. Kostromin[1]*

[1]Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia
[2]UGMK Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia
V.Zagrebalov@uralcopper.com

In the present work, the influence of the residual sulfur content in the oxidative roasting product of antimony concentrate on the yield of the resulting cinder was investigated, and the extraction of

arsenic into the gas phase was analyzed. The effect of the degree of desulfurization on the yield of crude antimony at the reduction smelting stage was examined.

It was determined that raising the roasting temperature above 500-550 °C does not lead to a significant improvement in the technological performance. The extraction of As and S into the gas phase amounted to 12,1-55,3 % and 64,0-99,0%, respectively. The cinder obtained after partial removal of As and S was used as a feedstock for reduction smelting. The yield of crude copper reached 29,5-30,4%, while the extraction of Sb ranged between 90,85% and 91,4%.

The experimental data obtained on the extraction of S and As, and consequently the validity of the conclusions regarding their effect on reduction smelting, were confirmed mathematically. To this end, the Smirnov criterion was calculated, which enables the identification and elimination of gross errors (mistakes), including those arising from changes in experimental conditions due to the human factor.

Keywords: *antimony concentrate; oxidative roasting; desulfurization; reduction smelting; crude antimony; antimony trioxide; antimony recovery; arsenic; sulfur*

Введение

Сурьма и её соединения широко применяются в металлургии, электронике, химической промышленности и производстве функциональных материалов. Особое значение имеет триоксид сурьмы (Sb_2O_3), используемый при производстве антипиренов, пигментов и специальных покрытий. Одним из возможных способов производства Sb_2O_3 является обжиг, восстановительная плавка с дальнейшим рафинированием и отгонкой.

Десульфуризация сурьмяных концентратов, наряду с их очисткой от таких летучих примесей как сера, ртуть и т.п., является важнейшим показателем, определяющим параметры дальнейшей переработки огарков [1]. Однако, в настоящее время не существует однозначного мнения относительно оптимального содержания серы в огарке, направляемому на плавку. В источнике [2, 3] описаны разные способы обжига: «намертво», предполагающий практически 100% удаление серы, а также извлечение серы в газ до 95 %. В разных литературных источниках устанавливается оптимальный уровень. Так, в [4-6] показано, что некоторое количество серы должно оставаться в огарке. Кроме того, описаны способы двухстадийной получения металлической Sb, где сперва удаляется сера в присутствии функциональных добавок (ZnS, CaS и т.п.). Оптимальным значением по десульфуризации указаны 94,86-95,0 % при извлечении сурьмы в расплав на уровне 91 %.

Таким образом, исследование влияния степени десульфуризации сырья при значениях ниже 95 % на выход черновой сурьмы и ее извлечения в металл позволит оптимизировать технологические процессы и снизить энергозатраты производства.

Методика выполнения исследований

Обработке подвергали сурьмяный концентрат следующего химического состава (таблица 1).

Таблица 1.

Химический состав сурьмяного концентрата, %

Sb	S	Pb	Cu	Zn	Sn	Ni	As	Bi	Fe	SiO_2	Al	Mg
58	24	0,2	0,03	0,082	0,01	0,03	0,2	0,04	1,4	15,1	0,9	0,1

Опыты по окислительному обжигу и восстановительной плавке вели в муфельной печи с поворотным механизмом для разгрузки огарка или слива расплава (рисунок 1).



Рис. 1. Изображение опытной установки по обжигу концентратов и восстановительной плавки огарка

Печь оборудовалась системой отвода пылегазовой смеси с охлаждением и улавливанием в кассетных фильтрах. При обжиге в рабочее пространство через трубку компрессором подавали сжатый воздух с удельным расходом 40-50 $м^3/м^2 \cdot ч$. Восстановительную плавку вели при температуре 950 °С с выдержкой 1,5 часа. Для расплавления использовали шамотно-графитовые тигли с площадью сечения 0,012 $м^2$.

Содержание элементов в составе огарка определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром Shimadzu AA-7000. Содержание серы и кремния исследовали в инфракрасном спектрометре CS-2000. Примеси в черновой сурьме исследовали на атомно-эмиссионном спектрометре SPECTRO BLUE с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме.

Результаты и обсуждения

В экспериментах по окислительному обжигу стационарного слоя концентрата установлено, что выход огарка непрерывно снижается за счет удаления летучих

компонентов, преже всего серы. В это же время закономерно повышается степень десульфуризации в диапазоне 60,0-99,0 % (рисунок 2).

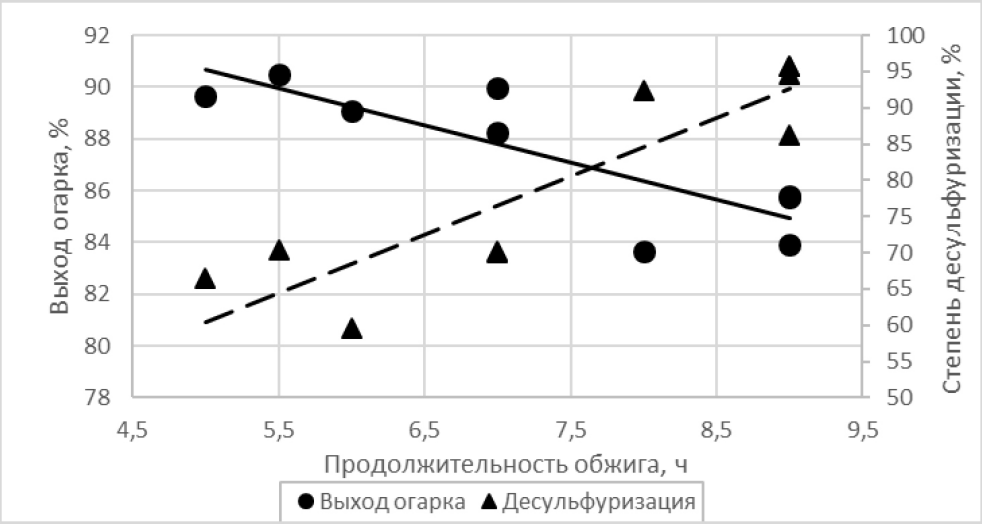


Рис. 2. Зависимость выхода огарка от степени удаления серы

В следующей серии опытов при выбранной продолжительности 8 часов менялась температура в интервале 330-600 °С. До 550 °С степень десульфуризации варьировалась в пределах 98,85-99,0 %, однако снидилась до 88,25 % при температуре 600 °С из-за спекания огарка и снижения проницаемости слоя. Извлечение As и S в газовую фазу составило, соответсвено, 12,1-55,3 % и 64,0-99,0 % (рисунок 3). Увеличились и потери сурьмы с 7,2 % до 35,8 %.

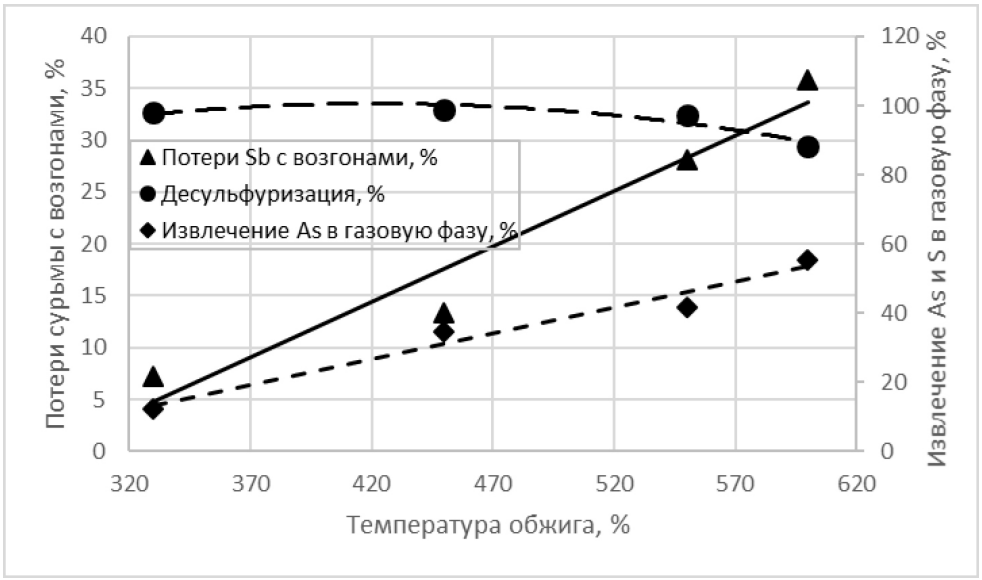


Рис. 3. Зависимость извлечения Sb, As и S в газовую фазу от температуры обжига

В результате были наработаны 2 партии огарка, из которых было удалено 90 и 95 % серы для последующей восстановительной плавки и оценки влияния остаточной серы на выход черновой меди и извлечение сурьмы в расплав.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при переработке огарка, из которого предварительно извлекли большее количество серы, извлечение сурьмы оказалось 91,4 %, в другом случае – сопоставимые 90,85 %. Выход черновой сурьмы варьировался в пределах 29,5-30,4 %.

В данном случае можно утверждать, что степень десульфуризации может быть менее рекомендуемых в литературе 95 % [2, 3]. Установлено, что при обжиге концентрата с содержанием 58 % Sb, 24 % S (см. табл. 1) при достижении степени десульфуризации 90-95 % результаты восстановительной плавки, а именно выход черновой сурьмы и извлечение Sb, вероятно, окажутся сопоставимыми. Такой результат может быть следствием протекание процессов, описанных уравнениями 1 и 2:

$$2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6Sb + 3SO_2 \ (\Delta G = -8{,}81 \text{ кДж/моль при } 1300\ ^\circ C) \quad (1)$$

$$3Sb_2O_3 + 2Sb_2S_3 = 10Sb + 6SO_2 \ (\Delta G = -10{,}17 \text{ кДж/моль при } 920\ ^\circ C) \quad (2)$$

Можно также предположить, что прохождение реакций в условиях действующего производства может приводить к сокращению расхода восстановителя (кокса) на восстановление Sb_2O_3 до элементарной Sb и снижению затрат.

Достоверность как полученных результатов по десульфуризации, так и вывода о влиянии данного параметра на выход черновой сурьмы, а также ее извлечение при восстановительно плавке огарка была оценена с применением методов математической статистики. Для этого был рассчитан критерий Смирнова (т.н. выборочных дисперсий), используемый для исключения грубых погрешностей (ошибок), чаще всего связанных с человеческим фактором.

По результатам предварительной математической обработки данных по десульфуризации была построена матрица величин с допущением, что в представленной выборке только одно значение может быть аномальным и будет соответствовать крайнему члену вариационного ряда [7]. Поэтому проверяли выборку на наличие грубой ошибки при помощи статистики:

$$u_{\min(\max)} = \frac{\bar{X} - X_{\min(\max)}}{S_x} \quad (3)$$

где, $\bar{X}$ – среднеарифметическое значение вариационного ряда;

x_{min} – минимальный член вариационного ряда;

x_{max} – максимальный член вариационного ряда;

S_x – среднее квадратичное отклонение.

После обработки данных согласно методике [7] был определен критерий значимости α при объеме выборки $3 \leq n \leq 20$ экспериментов. По окончанию можно заключить, что все полученные данные статистической модели по десульфуризации являются адекватными; влияние человеческого фактора на полученные результаты было незначительным.

Таким образом, установлено, что достижение практически полного удаления серы при окислительном обжиге не является обязательным условием эффективной восстановительной плавки. Это позволяет снизить энергозатраты на стадии окислительного обжига без ухудшения технологических показателей процесса и представляет практический интерес при разработке ресурсосберегающей технологии получения триоксида сурьмы.

Заключение

Было изучено влияние температуры и продолжительности обжига стационарного слоя сурьмяного концентрата на степень десульфуризации и удаление мышьяка. Рекомендовано вести процесс окислительного обжига концентрата при температурах выше начала возгонки и окисления сурьмы, т.е. выше 330 °С, но ниже 550-600 °С, т.к. при таких условиях происходит спекание, снижение проницаемости слоя частиц и, как следствие, снижается извлечения серы в газовую фазу, а потери сурьмы могут достигать 35,8 %.

В литературных источниках рекомендуемые значения по степени десульфуризации приводятся в интервале от 94,86-95,0 до 100 %. В проведенных экспериментальных исследованиях степень удаления серы в газовую фазу соответствовала значениям 90 и 95 %. В этом случае извлечение сурьмы в расплав черновой сурьмы оказалось на сопоставимом уровне 90,85 и 91,4 %. Можно заключить, что показатели по оптимальной степени десульфуризации могут существенно отличаться от рекомендуемых в литературе и оказываться менее 95 %.

Снижение степени десульфуризации с 95 % до 90 % при масштабировании производства, вероятно, приведет к снижению энергозатрат на стадиях обжига и восстановительной плавки за счет сокращения расхода кокса, поскольку оставшаяся часть сульфида сурьмы будет задействована в реакции восстановления до металлической Sb.

Результаты экспериментальных исследований по десульфуризации сурьмяных огарков с содержанием 58 % Sb, 24 % S, как и адекватность выводов относительно влияния десульфуризации на выход черновой сурьмы и ее извлечения в расплав были проверены с применением принципов математической статистики, результаты обработки которой свидетельствуют об отсутствии влияния на экспериментальные данные человеческого фактора.

Список литературы

1. Деарсенизирующий обжиг мышьяксодержащих сульфидных концентратов / Н. В. Васюнина, К. Е. Дружинин, С. П. Бакшеев [и др.] // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник докладов XVI международной конференции имени члена-корреспондента

РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, Красноярск, 05–08 сентября 2023 года. – Красноярск: Общественное учреждение «Красноярский краевой Дом науки и техники Российского союза научных и инженерных общественных объединений», 2023. – С. 383-393. – DOI 10.47813/sfu.mnfrpm.2023.383-393. – EDN NSDASF.

2. Сурьма / С.М. Мельников, А.А. Розловский, А.М. Шуклин и др.; Под ред. С.М. Мельникова. – Москва: Металлургия, 1977. – 535 с
3. Мельников С.М., Розловский А.А., Шуклин А.М. Сурьма. Москва: Металлургия, 1977. – 535 с.
4. Ouyang Z., Ye L.G., Tang C.B., Chen Y.F. Phase and Morphology Transformations in Sulfur-Fixing and Reduction Roasting of Antimony Sulfide // Metals. – 2019. – Vol. 9. – №1. – p. 79.
5. Li Y., Chen Y.M., Xue H.T., Tang C.B., Yang S.H., Tang M.T. One-Step Extraction of Antimony in Low Temperature from Stibnite Concentrate Using Iron Oxide as Sulfur-Fixing Agent // Metals. – 2016. – Vol. 6. – p. 153.
6. Ouyang Z., Liu S.F., Tang C.B., Chen Y.F., Ye L.G. Kinetics Studies for Sulfur-Fixing and Roasting Reduction of Antimony Sulfide for Direct Antimony Extraction // Vacuum. – 2019. – Vol. 159. – pp. 358-366.
7. Методы планирования и обработки результатов инженер ного эксперимента: Учебное пособие / Н.А. Спирин, В.В. Лав ров, Л.А. Зайнуллин, А.Р. Бондин, А.А. Бурыкин; Под общ. ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: ООО «УИНЦ», 2015. – 290 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ СУЛЬФИДНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.С. Данилова[*], *Р.А. Пахомов, И.М. Дымов*

ООО “Институт Гипроникель”, Санкт-Петербург, Россия
NovozhilovaOS@nornik.ru

В настоящей статье представлены результаты исследований одного из продуктов пирометаллургического производства, а именно медно-никелевого файнштейна с соотношением Cu/Ni 3/1. Для исследований применены локальные методы анализа такие как: растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Работа направлена на изучение влияния скорости охлаждения с целью получения материала с крупнозернистой структурой отдельных фаз. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации промышленных режимов охлаждения с целью повышения эффективности последующей переработки файнштейнов. В настоящей работе приведено сравнение полученного в лабораторных условиях медно-никелевого файнштейна и промышленного никелево-медного файнштейна с НМЗ.

Ключевые слова: *медный файнштейн; охлаждение; кристаллизация; растровая электронная микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; фазовый состав*

APPLICATION OF LOCAL ANALYSIS METHODS TO SULFIDE PRODUCTS FROM PYROMETALLURGICAL PRODUCTION

O.S. Danilova[*], *R.A. Pakhomov, I.M. Dymov*

Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia
NovozhilovaOS@nornik.ru

This article presents the results of studies of one of the products of pyrometallurgical production, namely copper-nickel feinstein with a Cu/Ni ratio of 3/1. Local analysis methods such as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectral microanalysis (RSMA) were used for the studies. The work is aimed at studying the effect of the cooling rate in order to obtain a material with a coarse structure of individual phases. The obtained data can be used to optimize industrial cooling modes in order to increase the efficiency of subsequent processing of mattes. This paper compares the laboratory-produced copper-nickel matte and industrial nickel-copper matte with NMZ.

Keywords: *copper fine-grained material; cooling; crystallization; scanning electron microscopy; X-ray microanalysis; phase composition*

Введение

В настоящее время медленное охлаждение применяется в качестве подготовительной операции перед флотационным доизвлечением цветных металлов из

отвальных или оборотных шлаков медного производства, [1-5], а также перед флотационным разделением медно-никелевых файнштейнов [6-8].

Медные файнштейны —продукты пирометаллургического производства, фазовый состав и структура которых напрямую влияют на эффективность их дальнейшей переработки.

Опираясь на исследование диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cu-Ni-S [9-10], можно выделить кристаллизацию основных фаз:

- Кубический халькозин (Cu_2S)	- 1129°C
- Металлическая медь	- 1083°C
- $Ni_{1-x}S$	- 992°C
- $Ni_{3\pm x}S_2$ (перетектика)	- 806°C
- Тройная эвтектика (линия солидус)	- 572°C
- Ni_3S_2 (хизлевудит)	- 520°C

Результаты и их обсуждение

Для анализа распределения компонентов между различными фазами, а также их объёмных долей образцы слитков файнштейна подвергались исследованию методом РЭМ-РСМА.

Для представительного опробования образец охлажденного файнштейна, отправляемого на анализ, представлял собой часть сектора слитка. Схематичное изображение на рисунке 1.

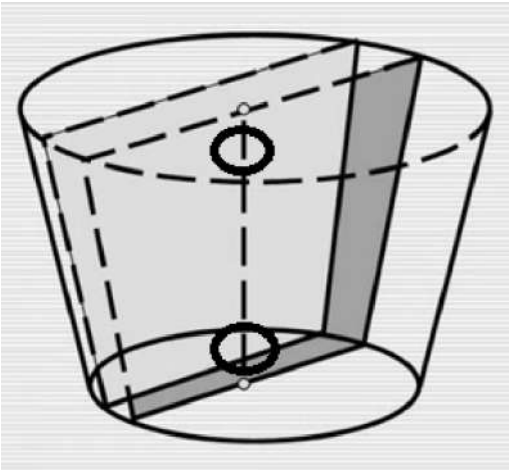


Рис. 1. Схема части слитка штейна, отправляемого на различные методы исследования

Методами РЭМ-РСМА были проанализированы пробы файнштейна охлажденные в течение 80-82 часов.

Основными компонентами образцов являются типичные составляющие файнштейнов:

- сульфид на основе меди, приближающейся по составу к халькозину/джарлеит-борнитовому твердому раствору с характерной «паркетной» структурой распа-

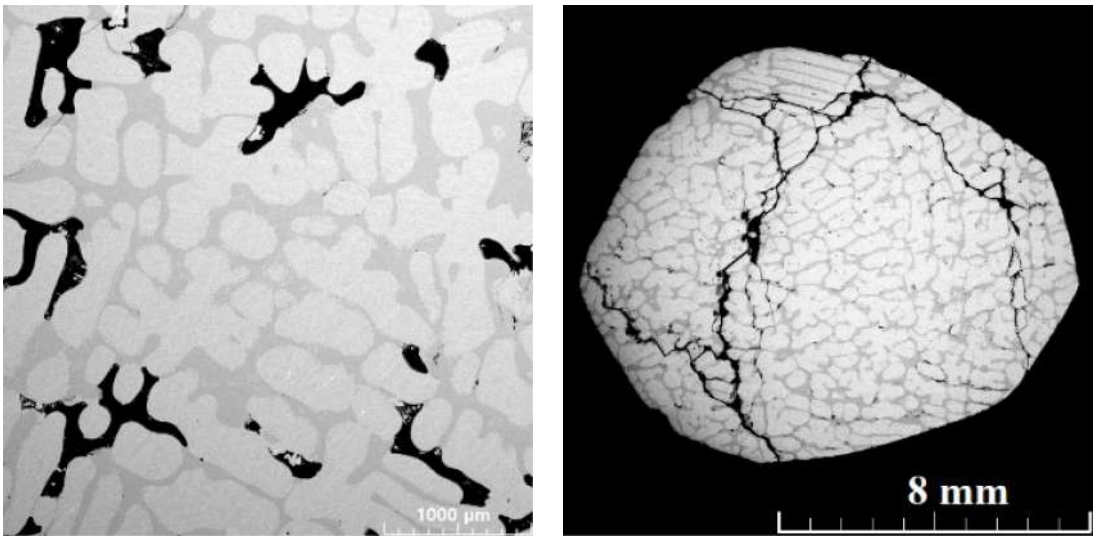
да. *В указанном компоненте примесей никеля не обнаружено. Среднее содержание железа составляет: 82/80ч = 2,6/3,6%масс.;*

- сульфид никеля, приближающийся по составу к хизлевудитовому твердому раствору. *Среднее содержание меди в указанном компоненте составляет: 82/80ч = 0,8/0,6%масс.;*

- металлические фазы широкого диапазона состава и крупности. Условно, металлические фазы можно разделить на следующие типы:

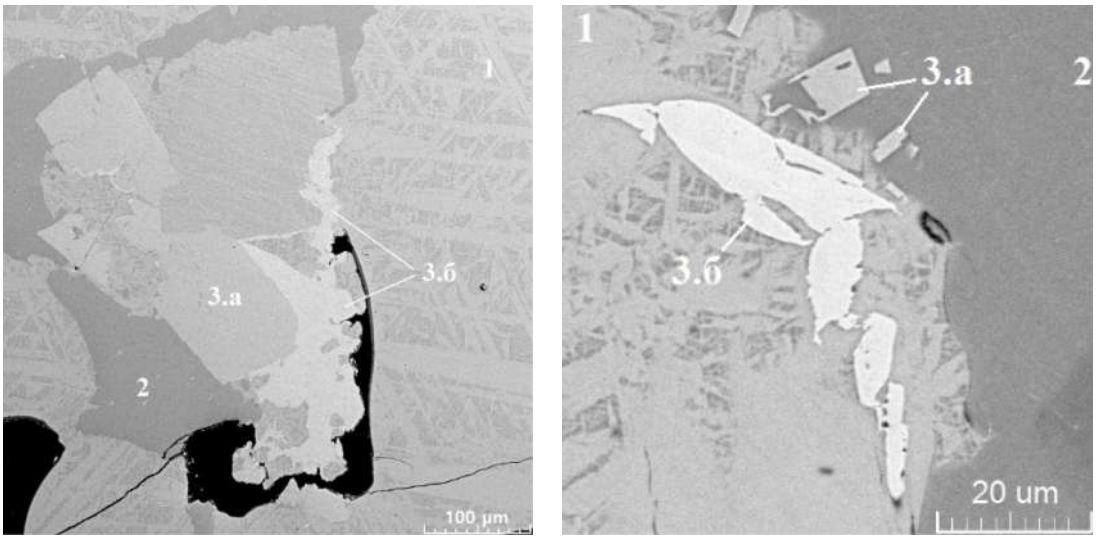
А) кристаллические металлические фазы на основе никеля;

Б) металлическая фаза на основе Cu. Как правило, данная фаза морфологически ассоциирована с мет. фазой на основе никеля;



80 ч 82 ч

Рис. 2. Общие виды образцов файнштейнов охлажденных в течение 80-82 часов



80 ч 82 ч

1 – сульфид меди, 2 – сульфид никеля,
3 – металлическая фаза (а – на основе никеля, б – на основе меди)

Рис. 3. Строение образцов файнштейнов охлажденных в течение 80-82 часов

Отметим, что во всех образцах наиболее распространенным типом металлических включений являются фазы на основе никеля. Все прочие металлические включения представлены подчиненно/сугубо подчиненно, вплоть до единичного обнаружения. *Примеси серы в мет. фазах не обнаружено.*

Таблица 1.

Данные по крупности и объемным долям проб, охлажденного файнштейна

Время	Объемные доли, %			Крупность мет. фазы, мкм		Крупность фазы Ni-Fe-S, мкм	
	Сульфид Cu	Сульфид Ni	Мет. фаза	Средняя	Макс.	Средняя	Макс.
80ч-82ч	65-75	20-30	Не превышает 10%	17,5	430	119-155	444
				-	207	91-141	511

По полученным данным видно, что основу составляет фаза на основе сульфида меди и составляет порядка 65-74 %. Вторая по величине фаза на основе сульфида никеля – 22-28%. Остальная часть представлена металлической фазой на основе меди и никеля.

Результаты показывают поддержание крупности второй по величине фазы на основе Ni-S в пределах 90-155 мкм, что позволит предположительно более эффективно произвести разделение и удалить примесь богатую никелем от основной медной фазы халькозин-борнитового раствора. Также металлическая фаза меди сохраняет мелкодисперсность, что вероятно облегчит работу подготовительных операций.

В качестве сравнения с полученным в лабораторных условиях медно-никелевым файнштейном был использован промышленный никелево-медный файнштейн с соотношением Ni/Cu 2/1. Сравнивая составы фаз необходимо отметить большее содержание примесей в промышленном файнштейне (см.табл.2). Что касается крупности отдельных фаз, то в лабораторном файнштейне основные фазы крупностью более 100 мкм, в промышленном менее 100мкм.

Таблица 2.

Содержание примесей в лабораторном и промышленном файнштейне

файнштейн	Сульфид Cu		Сульфид Ni		Мет. фаза Ni
	Fe	Ni	Fe	Cu	S
лабораторный (80-82ч)	3,6-2,6	-	0,1	0,8-0,6	-
промышленный	4,2	0,2	0,3	2,0	0,4

Выводы

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что применение локальных методов исследования может быть использовано для сравнительной оценки скорости охлаждения медного файнштейна с целью получения материала с крупнозернистой структурой отдельных фаз.

Установлено, что формирующиеся в исследуемом материале фазы сохраняют как объемные соотношения, так и крупность во всем исследуемом материале. Основу (65-75%об.) составляет медная сульфидная фаза – халькозин-борнитовый твердый раствор, второй по величине (20-30% об.) является фаза твердого раствора системы Ni-Fe-S, металлическая фаза на основе меди и никеля занимает объемную долю до 10%.

Сравнение промышленного и лабораторного файнштейна показало, что в лабораторном файнштейне меньшее количество примесей в основных фазах, а также они более крупные.

Список литературы

1. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Эффективная технология флотации природного и техногенного Cu-Ni сырья. Горный журнал, 2016, №2, стр 74-77
2. Zhengqi Guo, Deqing Zhu et al. Industrial tests to modify molten copper slag for improvement of copper recovery. JOM, v.70, #4, 2018, pp 533-538
3. Runqing Liu, Qilin Zhai et al. Optimizing the crystalline state of Cu Slag by Na2CO3 to improve Cu recovery by flotation. Minerals, 2020, 10, 820, 15 pp
4. Маткаримов С.Т., Сафаров А.Х. Переработка медных шлаков сульфидированием её окисленных соединений. Молодой ученый, 2019, №17 (255), стр.32-34
5. Фокеева И.Г. Исследование закономерностей кристаллизации файнштейнов с повышенным содержанием меди // Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. 2006.
6. M. Jacobs Process Description and Abbreviated History of Anglo Platinum's Waterval Smelter // South African Institute of Mining and Metallurgy. - Johannesburg: Southern African Pyrometallurgy, 2006. - C. 17-28.
7. R.J. Hundermark, S.B. Mncwango, L.P.vS. de Villiers, and L.R. Nelson The smelting operations of Anglo American's platinum business: an update Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 6–9 March 2011 295-307
8. Никелевые предприятия Китайской Народной Республики / Н. П. Абрамов, Г. П. Ермаков, Г. П. Мироевский и др.; Под общ. ред. Б. П. Онищина. - Москва: Руда и металлы, 1998. - 77, [2] с. : ил., табл.; 22 см.;
9. Koster W. und Mulfinger W. Die System Kupfer-Nikel-Schwefel und Kupfer-Nikel-Azsex // Z. Electrochem. - 1940. - Vol. 46. - P. 135-141.
10. Липин Б.В. Область расслаивания в системе Cu-Ni-S // Цветные металлы. - 1960.№ 1. - С. 3943.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОГИДРАТА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Н.А. Григорьева[1], И.Ю. Флейтлих[1], Т.А. Азекенов[2], Ю.П. Шлемов[2], С.А. Банникова[2]*

[1]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]ТОО «Казцинк», Усть-Каменогорск, Республика Казахстан
grigoreva.na@icct.krasn.ru

В докладе представлено усовершенствование технологии очистки марганцевых растворов от примесей кальция, магния и натрия с применением экстрагента нового поколения – Цианекс 600, отличающегося более высоким содержанием основного вещества по сравнению с Цианекс 272.

Ключевые слова: *моногидрат сульфата марганца; литий-ионные аккумуляторы; очистка марганцевых растворов; алкилфосфиновые кислоты; Цианекс 600; удаление примесей; кальций; магний*

PREPARATION OF MANGANESE SULFATE MONOHYDRATE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

N.A. Grigorieva[1], I.Yu. Fleitlich[1], T.A. Azenekenov[2], Yu.P. Shlemov[2], S.A. Bannikova[2]*

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – a separate division of the FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2]Kazzinc LLP, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan
grigoreva.na@icct.krasn.ru

This report presents an improvement in the technology for purifying manganese solutions of calcium, magnesium, and sodium impurities using a new-generation extractant – Cyanex 600, which has a higher active ingredient content than Cyanex 272.

Keywords: *manganese sulfate monohydrate; lithium-ion batteries; purification of manganese solutions; alkylphosphinic acids; Cyanex 600; impurity removal; calcium; magnesium*

Введение

Катодные материалы на основе марганца признаны одним из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Полное удаление примесей, в том числе кальция и магния, является ключевым вопросом в

процессе приготовления высокочистых соединений марганца. Существует четыре метода для отделения марганца от кальция и магния: сорбционное извлечение марганца, электролиз марганца, химическое осаждение примесей и экстракция марганца[1].

Наибольший интерес представляют процессы экстракции. В системах с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) металлы из сульфатных сред экстрагируются в порядке: Ca > Mn > Mg, что делает невозможным разделение этих элементов в одном экстракционном цикле [2]. Ряд экстрагируемости металлов с бис-триметилпентилфосфиновой кислотой (Цианекс 272) [1] следующий: Mn> Mg > Ca, что делает Цианекс 272 очень эффективным экстрагентом для отделения Mn от Ca и Mg магния. Однако удовлетворительная отмывка марганцевого экстракта от примесей реализуется лишь при содержании H_2SO_4 в промывном растворе 10 г/л и О:В = 5:1. Это приводит к увеличению (на 30%) общего водного потока, и увеличению концентрации Mn в промывном растворе (до 5,5 г/л).

Причиной затруднения при промывке экстракта от Ca, Mg и Na, возможно, является наличие примесей в техническом экстрагенте Цианекс 272. Следует отметить, что технический экстрагент CYANEX 272 продукт достаточно грязный – он содержит 85% основного вещества. Очевидно, что для получения марганца высокой чистоты необходимо использование экстрагентов более высокого качества, чем Цианекс 272, в частности, Цианекс 600. Этот экстрагент содержит ~ 95% основного вещества, бис-триметилпентилфосфиновой кислоты [3], против 85% у CYANEX® 272. Основные примеси в Цианекс 600 составляют: 2,4,4-триметилпентил фосфоновая кислота (1-2,5%) и трис(2,4,4-триметилпентил) фосфиноксид (1-2,5%).

Целью настоящей работы является усовершенствование технологии очистки марганцевых растворов от примесей с использованием алкилфосфиновых кислот нового поколения (Цианекс 600) с дальнейшим получением сульфата марганца для литий-ионных аккумуляторов.

Результаты и обсуждение

Экстракция марганца бис-(триметилпентил)фосфиновой кислотой (HR) описывается уравнением (1):

$$Mn_{(в)}^{2+} + 2(HR)_{2(о)} \leftrightarrow Mn(HR_2)_{2(о)} + 2H_{(в)}^{+} \quad (1)$$

где $(HR)_2$ - димерная молекула фосфиновой кислоты; индексы (о) и (в) – органическая и водная фазы, соответственно.

На рисунке 1 приведены изотермы экстракции марганца Цианекс 272 и Цианекс 600.

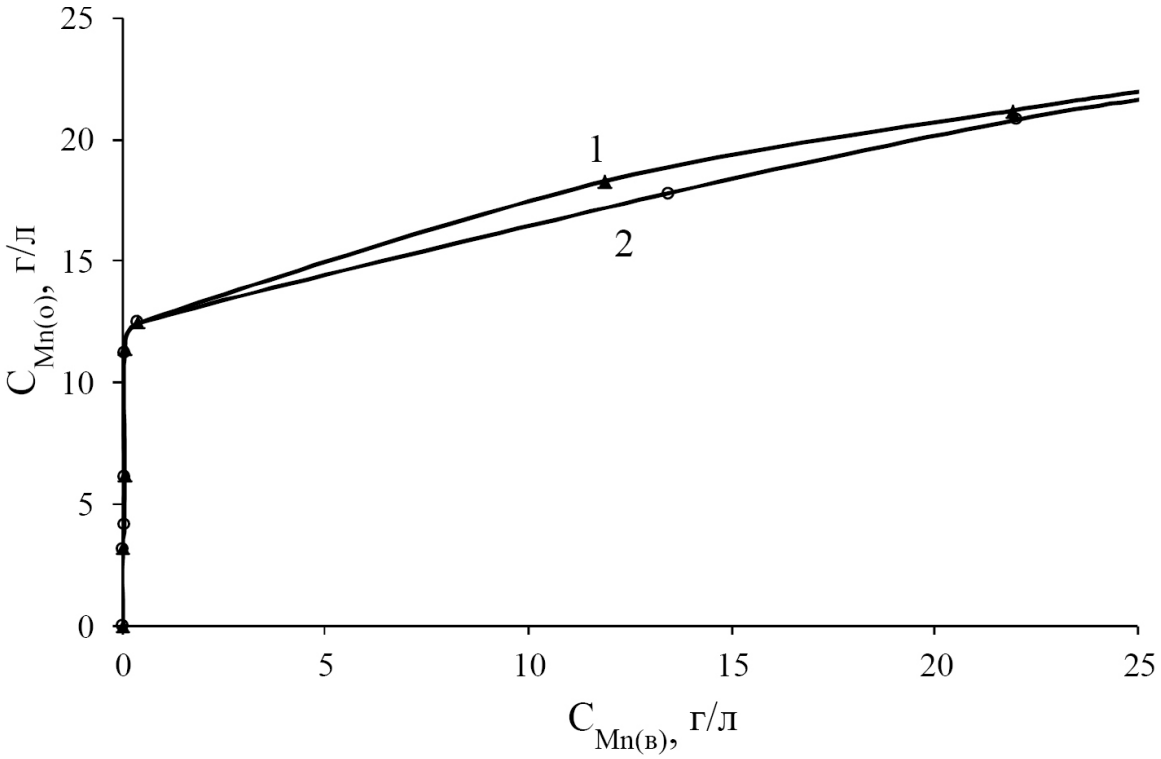


Рис. 1. Изотермы экстракции марганца растворами Цианекс 272 и Цианекс 600 в керосине

1. Органическая фаза: **Цианекс 600 (0,8 М NaR) в керосине**

Водная фаза, сульфатный раствор, г/л: Mn - 30,24; Mg - 1,44; Ca - 0,55 ; Na - 1,35; K - 0,149; Cl - 0,11 г/л; $pH_{(исх.)}$ = 6,12

2. Органическая фаза: **Цианекс 272 (0,8 М NaR) в керосине**

Водная фаза, сульфатный раствор; г/л: Mn - 30,02; Mg - 1,34; Ca - 0,56 ; Na - 1,42; K - 0,158; Cl - 0,11 г/л; $pH_{(исх.)}$ = 6,62, T= 25 °C; τ = 60 мин

Как видно из рисунка, кривые экстракции расположились достаточно близко, что свидетельствует о практически одинаковой степени экстракции. Однако, следует отметить, что марганцевые экстракты с Цианекс 600 (1) имели жёлто-зелёный цвет, тогда как с Цианекс 272 (2) – розовый. Согласно [4], жёлто-зелёный цвет принадлежит тетраэдрическим комплексам Mn(II), типа MnR_2, тогда как розовый - комплексам марганца октаэдрического строения, возможно, за счёт образования смешанно-лигандного комплекса MnR_2 с присутствующими в Цианекс 272 триалкилфосфином $(C_8H_{17})_3P$, или триалкилфосфин оксидом $(C_8H_{17})_3PO$.

Как и с Цианекс 272 рабочая ёмкость для Цианекс 600 принята 20 г/л по марганцу. В этих условиях при О:В = 1,5:1 за 2-3 ступени извлечение марганца от его исходного содержания водной фазе 30,0 г/л до остаточного содержания в 0,05 г/л составит 99,98%, при этом извлечение магния составит 1,7%, а кальция - 3,64%.

В табл. 1 приведены данные по отмывке марганцевого экстракта от примесей в системах с Цианекс 600.

Таблица 1.

Промывка экстракта с Цианекс 600 раствором серной кислоты 5 г/л

№ ступени	1	2	3	4
pH	5,34	5,35	5,34	5,14
$C_{Mn(в)}$, г/л	2,42	2,40	2,42	2,43
$C_{Mn(о)}$, г/л	18,08	17,93	17,75	17,61
$C_{Mg(в)}$, г/л	0,394	0,135	0,034	0,018
$C_{Mg(о)}$, г/л	0,021	0,008	0,005	**0,002**
$C_{Ca(в)}$, г/л	0,018	0,008	0,006	0,004
$C_{Ca(о)}$, г/л	0,007	0,006	0,0055	**0,005**
$C_{Na(в)}$, г/л	0,034	0,028	0,006	0,006
$C_{Na(о)}$, г/л	0,0085	0,0055	0,005	**0,004**

Примечание к таблице №1:
Исходная органическая фаза, Цианекс 600, г/л: Mn - 18,24; Mg - 0,062; Ca - 0,009; Na - 0,012; K - 0,0012
Водная фаза: ***промывной раствор*** *- раствор серной кислоты с концентрацией 5,0 г/л*
Условия эксперимента: ***O:B = 10:1****; T= 25 °C; τ = 60 мин*

Оптимальным для промывки с Цианекс 600 были приняты следующие параметры: O:B = 10:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе - 5 г/л; число ступеней промывки - 3-4 ступени. Для сравнения аналогичные параметры для систем с Цианекс 272 составляют: O:B = 5:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе - 10 г/л; число ступеней промывки - 3-4 ступени. Кроме того, в промывном растворе в системах с Цианекс 600 содержится около 2,5 г/л марганца, тогда как в системах с Цианекс 272 в промывном растворе марганца намного больше – 5,5 г/л.

Для реэкстракция марганца из органической фазы раствором серной кислоты (200 г/л) необходимо 2 (две) ступени при O:B = 5,0-6,0:1. При этом содержание марганца в реэкстракте будет находиться на уровне 110 г/л, pH реэкстракта **1,8-2,1.**

Получение кристаллического сульфата марганца из растворов концентрата с ТОО «Казцинк»

Полученные данные позволили провести технологический цикл по получению чистого сульфата марганца из растворов после растворения концентрата с ТОО «Казцинк» (табл. 2). Цикл включал следующие операции: экстракцию марганца – отмывку экстракта от примесей – реэкстракцию марганца – выделение твёрдого сульфата марганца из реэкстракта.

Таблица 2.

Состав раствора после растворения продукта с ТОО «Казцинк» в воде

Содержание, мг/л									
Mn	Fe	Pb	Zn	Cu	Ca	Cd	Mg	As	pH
30240	0,3	0,16	0,9	<0,5	550	0,15	1440		6,12
Na	K	Sb	Ni	Co	Cr	Cl	Se	Al	SiO_2
1350	149		0,68	0,42	1,2	---	2,1	62	64

1. Экстракция марганца

Водная фаза, сульфатный раствор: Mn – 30,24 г/л (0,55 моль/л); Mg – 1,44 г/л; Ca – 0,55 г/л; Na - 1,35 г/л; K - 0,149 г/л; Al – 0,062 г/л; Cl – 0,11 г/л; pH = 6,12.

Органическая фаза: Цианекс 600 с концентрацией 1,0 моль/л (0,8 M NaR) в керосине.

Условия эксперимента: **O:B =1,5:1**; n = 1 ст.; T= 22 °C; τ = 60 мин, $pH_{раф}$= 5,44.

2. Отмывка экстракта от примесей

Экстракт с предыдущего опыта был подвергнут 4-х ступенчатой промывке - раствором серной кислоты с концентрацией 5,0 г/л.

Условия эксперимента: O:B = 10:1 = 200 мл : 20 мл; T= 22 °C; τ = 10 мин

3. Реэкстракция

Реэкстракция марганца проводилась за 1 ступень раствором серной кислоты с концентрацией 2,0 моль/л (200 г/л). Содержание марганца в органической фазе равно 17,42 г/л, что соответствует 0,32 моль/л. O:B на реэкстракции 6,32:1.

Таблица 3.

Реэкстракция марганца из Цианекс 600

элемент	Mn	Ca	Mg	Na	K	Al	pH
$C_{(o)}$, г/л	0,44	0,003	0,003	0,0025	не обн.	0,04	
$C_{(в)}$, г/л	112,53	<0,0005	0,0015	0,005	не обн.	не обн.	**1,89**
E, %	95,8						

Примечание к таблице № 3:

Органическая фаза: экстракт после отмывки, содержащий, г/л: Mn – 17,42; Mg – 0,003; Ca -0,003; Na – 0,003; K - не обн. Al - 0,041.

Водная фаза: реэкстрагент - H_2SO_4 = 2,0 моль/л (200 г/л)

*Условия экстракции: **O:B = 6,32 : 1= 180 мл : 28,5**; T= 22 °C; **τ =** 5 мин*

4. Выделение твёрдого сульфата марганца из реэкстракта

Из сернокислого реэкстракта упариванием был получен сульфат марганца моногидрат. Полученный порошкообразный осадок имел слегка розовый цвет. По данным анализа содержание марганца в осадке составило 32,60% Соответственно, полученный продукт является моногидратом сульфата марганца.

Состав полученного осадка приведён в табл. 4.

Таблица 4.

Состав осадков и требования, предъявляемые производителями литий-ионных аккумуляторных катодов, полученных с Цианекс 600 и Цианекс 272 I – осадок получен с Цианекс 600; II - осадок получен с Цианекс 272

Элемент			I	II
Mn	%	≥ 31,8	32,60	31,95
Cd	ppm	≤10	н/о	< 0,05
Cl	ppm	N/A	---	----
Ca	ppm	≤ 50	10	15
Co	ppm	N/A	н/о	2,5
Cu	ppm	≤ 10	н/о	<0,1
Pb	ppm	≤ 10	н/о	0,2
Hg	ppm	N/A	н/о	0,05
Zn	ppm	≤ 10	н/о	2,5
Fe	ppm	≤ 10	н/о	2,0
Na	ppm	≤50	37,5	48
Cr	ppm	N/A	н/о	0,25
As	ppm	≤ 10	<0,25	<0,25
Se	ppm	N/A	2,5	2,5
Ni	ppm	N/A	н/о	4,0
Al	ppm	N/A	н/о	<6,0
Mg	ppm	≤ 50	10	10

Из данных таблицы можно видеть, что продукт (I) по качеству соответствуют требованиям, предъявляемым производителями литий-ионных аккумуляторных катодов. Для сравнения приведён состав моногидрата сульфата марганца, полученный ранее с Цианекс 272 (II). Несмотря на то, что оба продукта соответствуют необходимым требованиям для литий-ионных аккумуляторов, видно, что сульфат марганца, полученный по технологии с Цианекс 600 по качеству выше, чем с Цианекс 272.

Список литературы

1. Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А., Азекенов Т. А., Банникова С.А. Экстракционная очистка сульфатных марганцевых растворов от Ca, Mg и Na. Химическая технология. 2004; № 4:131-138.
2. N. Devi. Extraction of manganese(II) from acidic buffer medium using D2EHPA andCyanex 272 as extractants. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2015; Vol.7(4):766-776.
3. EXTRACTANT CYANEX® 600; bis(2,4,4,-trimethylpentyl)phosphhinic acid. CAS Registry Number; 83411-71-6.
4. Ф.Коттон, Дж.Уилкиносон. Современная неорганическая химия. Часть 3. Москва: Издательство «Мир», 1969. 592 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЯМОЙ ПЛАВКИ УДОКАНСКОГО СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА НА ЧЕРНОВУЮ МЕДЬ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЕДНЕНИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ БОГАТЫХ ШЛАКОВ

А.В. Кузнецов[1], А.А. Комков[2], В.Д. Хахалин[1,2]*

[1]ООО «НОРД Инжиниринг», Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», Москва, Россия
kuznetsov@mailnord.net

Переработка медных концентратов по технологии прямой плавки на черновую медь является перспективным направлением. В работе исследованы процессы одностадийного получения черновой меди из сульфидного Удоканского концентрата и восстановительного обеднения образующихся богатых шлаков. Лабораторные эксперименты проведены в барботажных условиях при температуре 1350 °С с добавкой в качестве флюса CaO.

Установлено, что на окислительной стадии получению черновой меди с содержанием S 0,2-0,3 % при содержании CaO в шлаке около 16 % соответствуют шлаки с содержанием меди на уровне 10-14 %. Изучена возможность пирометаллургического восстановительного обеднения шлаков прямой плавки Удоканского концентрата. Показано, что при определенных условиях возможно в одну стадию получить шлаки с остаточным содержанием меди на уровне 0,5 % с извлечением меди в медный сплав. Оптимальное содержание Fe в сплаве составляет около 5 %.

Сделан вывод о принципиальной возможности переработки сульфидного медного концентрата Удоканского месторождения по технологии прямой плавки в барботажных условиях с достижением высокого извлечения меди.

Ключевые слова: *прямая плавка; Удоканский сульфидный концентрат; черновая медь; восстановительное обеднение; богатые шлаки; барботажные условия; извлечение меди; флюс CaO*

STUDY OF THE DIRECT SMELTING PROCESSES OF UDOKAN SULFIDE CONCENTRATE TO PRODUCE BLUE COPPER AND THE SUBSEQUENT REDUCTION DEPLETION OF THE RESULTING RICH SLAGS

A.V. Kuznetsov[1], A.A. Komkov[2], V.D. Khakhalin[1,2]*

[1]NORD Engineering LLC, Moscow, Russia
[2]MISIS University, Moscow, Russia
kuznetsov@mailnord.net

Processing copper concentrates using direct-to-blister smelting technology is a promising approach. This study investigates the processes of single-stage blister copper production from the Udokan sul-

fide concentrate and the reductive cleaning of the copper-rich slags. Laboratory experiments were conducted under stirred conditions at a temperature of 1350 °C with the addition of CaO as a flux.

It was established that during the oxidative stage, the production of blister copper with a sulfur (S) content of 0.2-0.3% at a CaO content in the slag of approximately 16% corresponds to slags with a copper content at the level of 10-14%. The feasibility of pyrometallurgical reductive cleaning of direct smelting slags from the Udokan concentrate was investigated. It is shown that under certain conditions, it is possible to obtain slags with a residual copper content at the level of 0.5% in a single stage, with copper recovery into a copper alloy. The optimum Fe content in the alloy is approximately 5%.

It is concluded that the processing of the Udokan sulfide copper concentrate using direct bath smelting technology is fundamentally feasible, achieving high copper recovery of 99.15%.

Keywords: *direct smelting; Udokan sulfide concentrate; blister copper; reductive depletion; rich slags; bubbling conditions; copper recovery; CaO flux*

Введение

Одной из тенденций развития медеплавильной отрасли является переработка медных концентратов по технологии прямой плавки на черновую медь. Данный подход характеризуется рядом преимуществ, таких как сокращение аппаратурно-технологический схемы, концентрирование серы в едином потоке отходящих газов, направляемых на утилизацию, снижение общих капитальных и операционных затрат за счет исключения операции конвертирования медного штейна [1]. В то же время одностадийное получение чернового металла требует создания глубоких окислительных условий, что сопровождается образованием богатых шлаков, содержащих 15-25 % меди [2-3]. Такие шлаки не являются отвальными и их необходимо обеднять.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса прямой плавки медного сульфидного концентрата с высоким содержанием меди и низким содержанием железа, полученного из руд Удоканского месторождения, на черновую медь и последующего восстановительного обеднения образующихся богатых шлаков с проведением экспериментов в барботажных условиях.

Материалы и методы исследования

Анализ химического состава сульфидного медного концентрата руд Удоканского месторождения выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900 X Ray WorkStation. Химический состав концентрата представлен в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что самоплавкие шлаки будут преимущественно состоять из SiO_2, в то время как доля Fe и CaO будет достаточно низкой, что делает самоплавкие шлаки достаточно вязкими при прочих равных условиях. Для снижения вязкости шлаков в шихту добавляли CaO, оптимальное количество которого определяли в предварительных экспериментах.

В рамках экспериментов по прямой плавке медный концентрат предварительно смешивали с CaO (марка Ч) в количестве 9 % от массы сырья, после чего получен-

ную смесь пересыпали в алундовый тигель, который помещали в реактор печи, нагретой до температуры 1350 °С. На период расплавления для предотвращения неконтролируемого окисления на поверхность смеси подавали аргон (марка 6.0).

Таблица 1.

Химический состав Удоканского концентрата

Элемент, компонент	Содержание, масс. %
Cu	44,20
SiO_2	19,02
S	14,30
Fe	4,30
Al_2O_3	4,95
K_2O	1,23
Na_2O	0,98
MgO	0,61
CaO	0,51
TiO_2	0,28
P_2O_5	0,17
MnO	0,05
Ag	0,04
Прочие+O	9,35
Сумма	**100,00**

После полного расплавления шихты для подачи кислорода (марка 4.0) погружали в расплав алундовую дутьевую трубку. Расход газов контролировали при помощи поплавковых ротаметров. По завершении продувки тигель с полученными жидкими продуктами отстаивали под током аргона, а затем закаливали в воде. После охлаждения разбивали тигель, отделяли друг от друга продукты плавки, измельчали, усредняли и передавали на рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.

Для проведения экспериментов по восстановительному обеднению был наработан необходимый объем богатых шлаков от прямой плавки на черновую медь. Химический состав усредненной пробы шлаков представлен в табл. 2.

Таблица 2.

Химический состав усредненной пробы богатых шлаков

Элементы, компоненты	Содержание, масс. %
SiO_2	36,84
Al_2O_3	18,82
Cu	13,35
CaO	14,13
Fe	6,56
MgO	1,04
Прочие	9,27
Сумма	100,00

Смесь усредненных шлаков с необходимом количеством графита (марка ГСМ-1) и CaO засыпали в алундовый тигель, который затем помещали в реактор печи,

нагретой до температуры 1350 °С. Стадии расплавления и отстаивания проводили аналогичным образом, как и во время экспериментов по прямой плавке. Для создания барботажных условий в течение 20-40 минут через дутьевую трубку в расплав подавали аргон (марка 6.0). После плавки продукты передавали на рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.

Результаты

Получение черновой меди возможно в двух режимах – на трехслойную (шлак-штейн-медь) или двухслойную (шлак-медь) системы.

Работа в трехслойном режиме характеризуется минимальным содержанием цветных металлов в шлаке, но повышенными концентрациями серы в черновой меди, что потребует дополнительных затрат на ее очистку. Помимо этого, образование и накопление белого матта приводят к сложностям раздельного выпуска жидких продуктов плавки и необходимости дополнительной переработки промежуточного продукта – белого матта.

Для промышленного процесса предпочтительным является организация работы на двухслойную систему с получением высокоокисленной черновой меди, содержащей 0,2-0,3 % серы, что позволяет сократить время дальнейшего передела анодного рафинирования, а также способствует на стадии рафинирования получению отходящих газов с низким содержанием серы, не требующих ее очистки и утилизации.

В рамках экспериментов по прямой плавке исследовано влияние остаточного содержания серы в черновом металле на содержание меди в шлаке и на извлечение меди в сплав (рис. 1). Показано, что получение чернового металла с повышенным содержанием серы в диапазоне 0,8-1,2% сопровождается образованием шлака, содержащего 7-9% меди, что соответствует ее извлечению 75-85%. Однако, при подобных условиях вероятно образование третьей фазы, что является нарушением технологического режима.

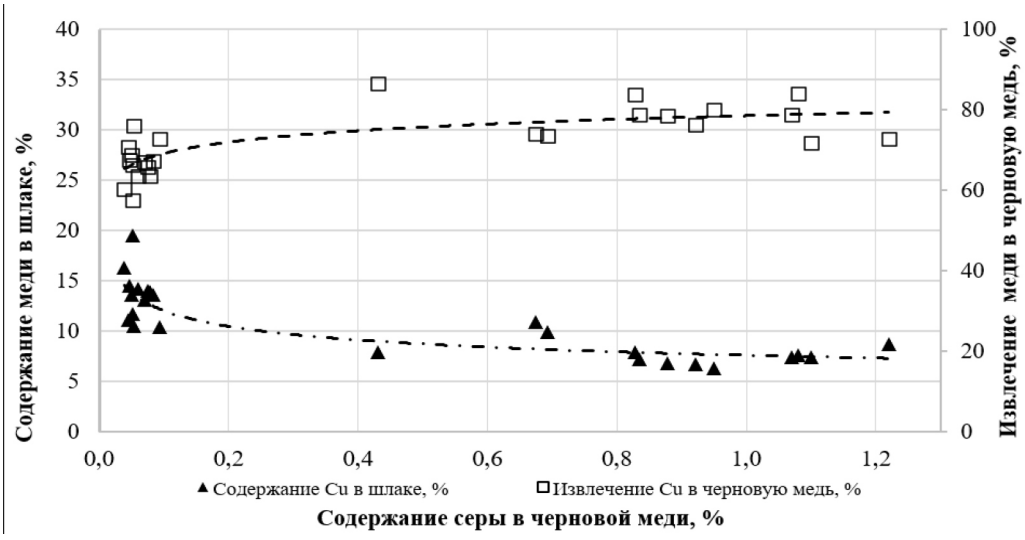


Рис. 1. Влияние содержания серы в черновой меди на содержание меди в шлаке и на извлечение меди

Более предпочтительно при переработке Удоканского концентрата получать на окислительной стадии черновой металл с содержанием серы 0,2-0,3 %, что соответствует получению шлаков, содержащих около 10-14 % меди.

При обеднении шлаков прямой плавки восстановитель расходуются на восстановление магнетита до вюстита (частично и до Fe) и Cu_2O до металлической меди. По мере снижения доли оксида меди температура ликвидуса шлака повышается, что приводит к росту его вязкости [4]. Для повышения жидкотекучести получаемых шлаков добавляли известь максимум до 32 % CaO.

Содержание железа в меди при восстановительном обеднения шлаков на сплав является косвенным индикатором восстановительного потенциала системы. Увеличение содержания железа в медном сплаве обусловлено увеличением восстановительного потенциала системы, при этом остаточное содержание меди в шлаке снижается, а ее извлечение в сплав растет [5]. Этот вывод подтверждается представленными на рис. 2 данными.

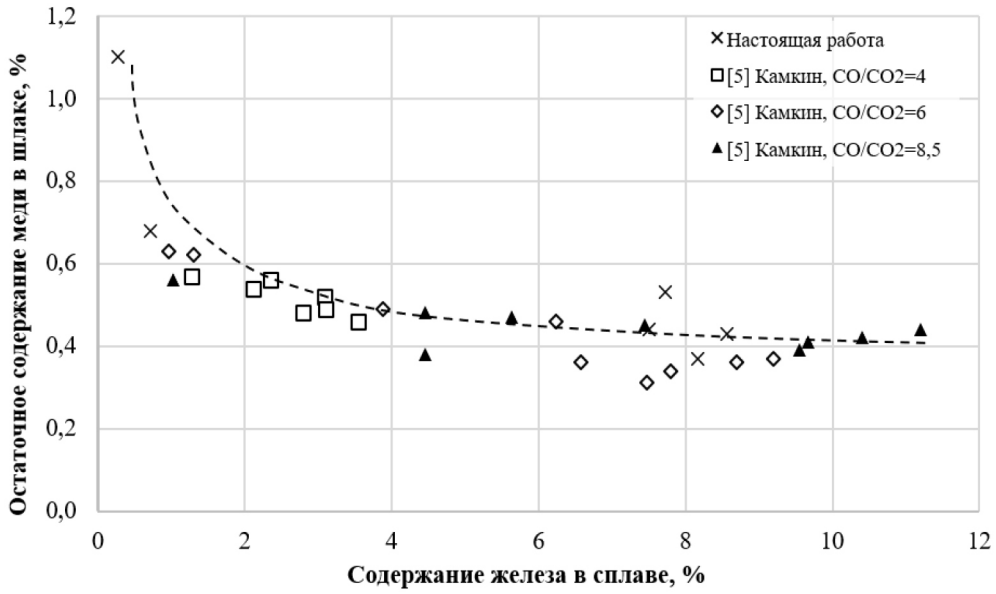


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания меди в шлаке от содержания железа в сплаве

Минимальное содержание меди в шлаке составило 0,37 % при содержании железа в сплаве ~8 %. Однако, подобное содержание железа в сплаве негативно скажется на дальнейшем переделе огневого рафинирования. Помимо этого, в промышленном процессе восстановления шлаков получение такого сплава потребует повышенного расхода твердого восстановителя и топлива. При этом из рис. 2 видно, что изменение остаточного содержания меди в шлаке при содержании железа в интервале 4-8% невысоко. Таким образом, в качестве целевого показателя рационально выбрать содержание железа в сплаве около 5 %, что будет соответствовать массовой доле меди в отвальном шлаке около 0,5 %.

Выводы

На основании проведенных исследований установлена принципиальная возможность переработки медного сульфидного концентрата Удоканского месторождения по технологии прямой плавки на черновую меди и последующего восстановительного обеднения богатых шлаков с получением отвальных по меди шлаков. Принципиальная технологическая схема на базе ПВ представлена на рис. 3. На окислительной стадии рекомендуется добавлять CaO количестве 9 % от массы концентрата и поддерживать окислительные условия достаточные для получения черновой меди с остаточным содержанием S 0,2-0,3 %. Образующиеся богатые шлаки необходимо направлять на восстановительное обеднение с получением сплава, содержащего Fe 5 %. Восстановительное обеднение возможно организовать как в отдельной зоне двухзонной печи Ванюкова, так и в самостоятельной восстановительной ПВ.



Рис. 3. Принципиальная технологическая схема прямой плавки на черновую медь с обеднением шлаков в двухзонной печи Ванюкова (ПВ)

Список литературы

1. Schlesinger, M. E., Sole, K. C., Davenport, W. G., & Alvear Flores, G. R. F. (2021). Extractive metallurgy of copper (6th ed.). Elsevier.
2. Somerville, M., Chen, C., Alvear F., G. R. F., & Nikolic, S. (2016). Fluxing strategies for the direct to blister smelting of high silica and low iron copper concentrates. In Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016 (pp. 667–674). Springer, Cham.
3. Комков, А. А., Быстров, В. П., & Федоров, А. Н. Исследование поведения меди и никеля при глубоком окислении штейна в присутствии шлака. // Цветные металлы. - 2006 - №9. - С. 11-15
4. Исследование динамической вязкости высокомедистых шлаковых расплавов / С.Л. Лукавый, А.Н. Федоров, Р.П. Хабиев и др. // Цветные металлы. – 2012. – № 2. – С. 32 – 35
5. Камкин Р.И. Оптимизация технологии извлечения меди и сопутствующих элементов при барботажном восстановительном обеднении многокомпонентных шлаков: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук:05.16.02. М. 2011.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова,
М.Н. Лескив, М.А. Мулагалеева*

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук, Красноярск, Россия
leskiv.mn@icct.krasn.ru

Исследованы основные закономерности эктракции разнозарядных катионов металлов из сернокислых модельных растворов ($C(H_2SO_4)$ ~ 40 г/л), содержащих Zn (Zn выступает как макрокомпонет ~ 80 г/л), Ga, Fe (II) и As (III), растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в присутсвии 2 – этилгексанола (в парафине). Предложен подход к описанию химических эктракционных равновесий с помощью набора зависимостей lgD_{Ga} от $lg(C_{H2SO4})$ и $\beta_{Ga/Zn}$ от D_{Ga}. Зависимости использованы для расчетов условных констант экстракционных равновесий, применимых для количественного описания экстракционных систем в широком диапазоне составов и концентраций. На основании теоретических и экспериментальных исследований показано, что при повышении коэффициентов распределения экстрагируемых разнозарядных катионов металов повышаются их коэффициенты разделения.

Ключевые слова: *катионообменная экстракция; ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота; разнозарядные катионы металлов*

EXTRACTION SEPARATION OF DIFFERENT-CHARGED METAL CATIONS IN THE SYSTEMS CONTAINING DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID

S.N. Kalyakin, V.I. Kuzmin, N.V. Gudkova,
M.N. Leskiv, M.A. Mulagaleeva*

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
leskiv.mn@icct.krasn.ru

The main principles of the extraction of different-charged metal cations from model sulfuric acid solutions (with (H_2SO_4) ~ 41 g/l/л) containing Zn (zinc acts as a macrocomponent with a content of 80 g/l), Ga, Fe(II), and As(III) using di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid solutions in the presence of 2-ethylhexanol (in paraffin) were studied. An approach to the description of the chemical extraction equilibria is proposed using a set of dependences of lgD_{Ga} on $lg(C_{H2SO4})$ and $\beta_{Ga/Zn}$ on D_{Ga}. These depen-

dences were used to calculate conditional constants of extraction equilibria, applicable for the quantitative description of extraction systems in a wide range of compositions and concentrations. Based on theoretical and experimental studies, it has been shown that with an increase in the distribution coefficients of extracted differently charged metal cations, their separation coefficients also increase.

Keywords: *cation-exchange extraction; di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid; metal cations with different charges*

Введение

В гидрометаллургических экстракционных технологиях число экстракционных ступеней, необходимое для получения металлов требуемой чистоты, определяется селективностью применяемых экстрагентов. Выбор наиболее эффективных составов экстрагентов осложнен тем, что экспериментально определяемые коэффициенты разделения элементов зависят от степени насыщения экстрагентов. В случае многокомпонентных смесей экстрагентов это обусловлено как «химическими» факторами – изменением соотношения равновесных форм компонентов в органической фазе, так и «концентрационными» факторами – степенной зависимостью коэффициентов распределения элементов от равновесной концентрации свободного реагента.

Для теоретического описания и практического применения гидрометаллургических экстракционных процессов необходимо изучить общие закономерности изменения селективности катионообменной экстракции разнозарядных катионов.

В качестве катионообменного экстрагента для изучения экстракционных равновесий была выбрана ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Чистота указанного экстрагента варьируется в достаточно широком пределе и очень часто технический продукт может содержать до 50 % примеси моно-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (М2ЭГФК), а также 2-этилгексанола [1, 2]. Концентрация основного компонента в $Д2ЭГФК_{техн.}$ составляла 1 моль/дм^3 (502 г/дм^3).

Экстракция разнозарядных катионов металлов из водных растворов органофосфорными экстрагентами и их разделение является актуальной и достаточно сложной проблемой на многих металлургических предприятиях, при этом в большинстве работ экстракционные характеристики представлены в виде классических зависимостей степени извлечения металлов или D_{Me} от исходных концентраций в водной фазе, от pH или от концентрации экстрагента. Рассмотрение других типов зависимостей, особенно линеаризуемых (и их статистическая обработка) позволяет получить корректное физико-химическое описание системы в широком диапазоне составов и концентраций.

Целью исследования было изучение экстракционных зависимостей и условий разделения разнозарядных катионов металлов на примере актуальной для гидро-

металлургической технологии системы Zn^{2+}- Ga^{3+} - Fe^{2+}- As^{3+}- катионообменный экстрагент Д2ЭГФК.

Обсуждение результатов

Процесс экстракции многозарядных катионов из кислых сред экстрагентами на основе Д2ЭГФК широко применяется, подробно изучен и может быть описан уравнением основной гетерогенной реакции катионного обмена (уравнения 1, 2) с участием димеризованной Д2ЭГФК (H_2A_2)

$$Ga^{3+}_{(B)} + 3H_2A_{2\,(O)} \leftrightarrow Ga(HA_2)_{3(O)} + 3H^+_{(B)} \quad (1)$$

$$Zn^{2+}_{(B)} + 2H_2A_{2\,(O)} \leftrightarrow Zn(HA_2)_{2(O)} + 2H^+_{(B)} \quad (2)$$

Соответственно, для количественного описания экстракционных систем с участием чистой Д2ЭГФК возможно использовать концентрационные константы экстракции металлов (уравнение 3, 4):

$$Kex_{Ga} = [Ga(HA_2)_{3(O)}]\cdot[H^+_{(B)}]^3\cdot[Ga^{3+}_{(B)}]^{-1}\cdot[H_2A_{2\,(O)}]^{-3} \quad (3)$$

$$Kex_{Zn} = [Zn(HA_2)_{2(O)}]\cdot[H^+_{(B)}]^2\cdot[Zn^{2+}_{(B)}]^{-1}\cdot[H_2A_{2\,(O)}]^{-2}, \quad (4)$$

где квадратными скобками обозначены равновесные концентрации компонентов экстракционной системы.

Для разнозарядных катионов металлов коэффициент разделения (β) зависит от D элементов. Анализируя уравнения (3, 4), можно получить следующую зависимость (5):

$$\beta_{Ga/Zn} = D_{Ga}\cdot D_{Zn}^{-1} = Kex_{Ga}^{2/3}\cdot Kex_{Zn}^{-1}\cdot D_{Ga}^{1/3} \quad (5)$$

На рисунке 1 приведены теоретическая и экспериментальные зависимости коэффициента разделения галлия с другими элементами от коэффициента распределения галлия, при совместной экстракции Д2ЭГФК. Форма теоретической и экспериментальных зависимостей качественно совпадают. Зависимости на рисунке имеют степенной характер, поэтому при возведении D в степень 2/3 их возможно линеаризовать, что удобно для обработки экспериментальных данных.

Сравнение pH полуэкстракции элементов (точка пересечения экспериментальных прямых с осью pH) позволяет сопоставлять эффективность экстракции разнозарядных элементов, рисунок 2. Наклон экспериментальных прямых на рисунке 2 близок к теоретичскому значению следующему из логарифмирования уравнений 3,4. Очевидно, что благодаря различию наклонов прямых для 2-х и 3-х зарядных катионов с общим ростом D увеличивается и β. Необходимо отметить значительное повышение коэффициентов распределения и разделения при увеличении содержания в Д2ЭГФК примеси М2ЭГФК.

Таким образом, на примере представленной экстракционной системы показано, что коэффициенты разделения Ga с двухзарядными катионами повышаются с ро-

стом коэффициента распределения Ga, что возможно обеспечить – уменьшением кислотности исходных водных растворов, повышением концентрации экстрагента, введением в состав экстрагента добавок.

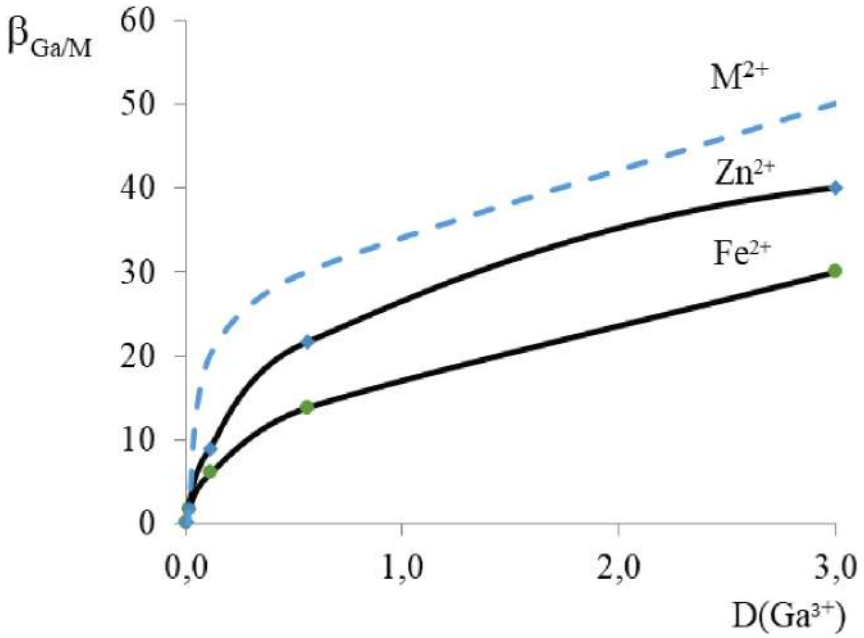


Рис. 1. Зависимости коэффициентов разделения галлия (3+) с катинами (2+) от D_{Ga}; пунктиром представлена теоретическая зависимость. Экстрагент Д2ЭГФК 1 моль/дм³ (502 г/дм³), модельный раствор $C(H_2SO_4)$ = 40 г/дм³, C(Ga) = 0.5 г/дм³, C(Zn) = 80 г/дм³, C(Fe(II)) = 2 – 4 г/дм³, $V_o/V_в$ = [0.05 .. 2]

Важно отметить, что при экстракционном извлечении галлия из технологических растворов высокие значения D_{Ga} являются условием реализации высокой степени концентрирования элемента.

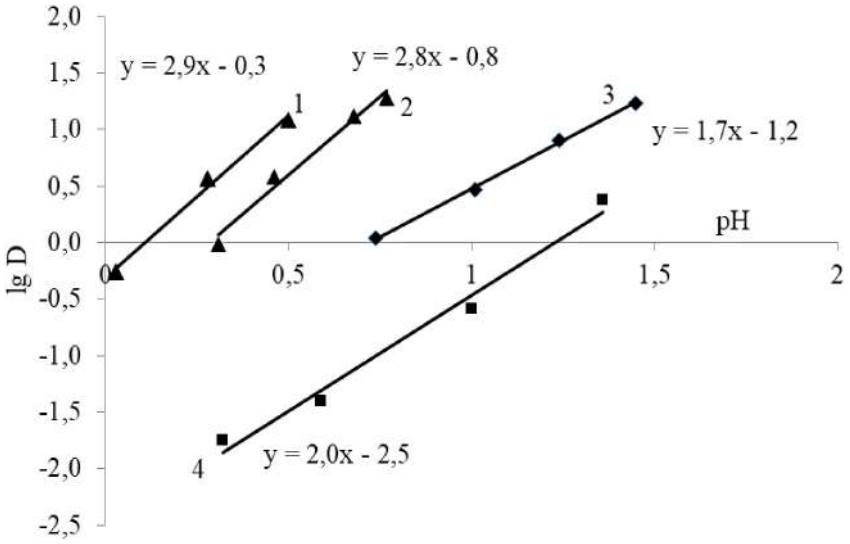


Рис. 2. Зависимость логарифма D_{Me} от равновесного pH водного раствора. Зависимости 1 (Ga) и 4 (Zn) для экстрагента состава $Д2ЭГФК_{тех}$ 1 моль/дм³ (502 г/дм³), зависимости 2 (Ga) и 3 (Zn) – Д2ЭГФК 1 моль/дм³, начальная C(Ga) = 0.02 моль/дм³, C(Zn) = 0.025 моль/дм³

Предложено описание химических экстракционных равновесий с помощью набора зависимостей lgD_{Ga} от $lg(C_{H2SO4})$ и $\beta_{Ga/Zn}$ от D_{Ga}, позволяющее систематизировать экспериментальные данные и описывать экстракционные равновесия в многокомпонентных системах в широком диапазоне составов и концентраций.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2026-0004) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Acharya S., Nayak A. Separation of D2EHPA and M2EHPA. *Hydrometallurgy*. 1988. Vol. 19. P. 309 - 320. doi 10.1016/0304-386X(88)90037-0.
2. Rao R. Y., Acharya S. A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA. *Hydrometallurgy*. 1993. Vol. 32. P. 129 - 135. doi 10.1016/0304-386X(93)90062-I.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД КАЧКАНАРСКОГО ТИПА

П.А. Соколов, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов*

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
sopashtet@inbox.ru

В статье представлены результаты переработки хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагненитов с применением механической активации, сернокислотного разложения и водного выщелачивания. Определен состав твердых промежуточных продуктов, сернокислого раствора выщелачивания, степени извлечения редких, редкоземельных и цветных металлов.

Ключевые слова: *сернокислотная технология; гидрометаллургическая переработка; хвосты обогащения; титаномагнетиты; механическая активация; сернокислотное разложение; водное выщелачивание; извлечение редкоземельных металлов*

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF SULFURIC ACID TECHNOLOGY IN THE FIELD OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF KACHKANAR-TYPE ORE TAILINGS

P.A. Sokolov, A.V. Boyarintsev, S.I. Stepanov*

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
sopashtet@inbox.ru

The article presents the results of processing the waste of wet magnetic separation of titanomagnetites using mechanical activation, sulfuric acid digestion and aqueous leaching. The composition of solid intermediates, a sulfuric acid solution of leaching, and the degree of extraction of rare, rare-earth, and non-ferrous metals are determined.

Keywords: *sulfuric acid technology; hydrometallurgical processing; tailings; titanomagnetites; mechanical activation; sulfuric acid decomposition; water leaching; rare earth metals recovery*

Введение

Металлургическая переработка титаномагнетитовых руд сопровождается образованием отходов обогащения – хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС), которые содержат значительное количество ценных металлов и, как правило,

размещаются в отвалах. В настоящее время, только на хвостохранилищах горно-обогатительных комбинатов в России накоплено около 2,5 млрд. тонн ХММС железных руд, и ежегодно нарабатываются десятки млн. тонн. Важно отметить, что титаномагнетитовые руды являются одним из основных источников железа, ванадия, титана и др. ценных металлов.

Хвосты ММС представляют собой немагнитный остаток, обогащенный ильменитом и трудновскрываемыми, обладающими прочной кристаллической решеткой, породообразующими силикатными минералами – пироксеном (диопсид), амфиболом (роговая обманка), концентрирующими скандий и другие ценные редкие металлы (РМ). На данный момент отвалы ХММС можно рассматривать как техногенные месторождения стратегических рассеянных и редких металлов, включая скандий, цирконий, титан, ванадий.

Минералы группы пироксенов (до 75%) и амфиболов (до 10%) является основным минеральным компонентами ХММС Качканарского (Россия) и Тебинбулакского типа (Республика Узбекистан). По данным работы [1] содержание пироксена в титаномагнетитовых рудах может варьироваться от 35-45 до 80-90%. Пироксен является преимущественно диопсидом с небольшой примесью глинозема и железа за счет авгита. Амфибол представлен роговой обманкой. На долю диопсида приходится более 90% Sc, который изоморфно входит в состав минерала, содержащегося в титаномагнетитовых рудах Качканарского типа [2]. При этом, содержание Sc в диопсиде может достигать 120-125 г/т, в амфиболе ~110 г/т [2]. Также наблюдается прямая корреляция между концентрацией Sc и содержанием в руде его главного минерала-концентратора – диопсида.

При обогащении титаномагнетитовых руд на Качканарском ГОКе 80% от рудной массы складируется в шламохранилище. В современных условиях, из добытой руды извлекается около 20% полезных компонентов (главным образом железо и ванадий) в объемном выражении. Повышение комплексности использования добытого сырья является важной экономической задачей, решение которой позволит существенно повысить рентабельность переработки руд Качканарского типа, к которым, в том числе, относится титаномагнетитовое месторождение Тебинбулак, Республики Узбекистан [1]. Для решения проблемы накопления ХММС и задачи расширения сырьевой базы РМ, необходима разработка технологии их комплексной переработки с использованием традиционных гидрометаллургические подходов, обеспечивающих извлечение основной массы ценных металлов.

Для извлечения скандия и РЗЭ из различных видов техногенного сырья: фосфогипса (отходов производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений

из апатитовых и фосфоритовых руд), красных шламов (отходов переработки бокситовых руд по способу Байера), зол-уноса (минеральные остатки сгорания угля), доменных шлаков, исследованы методы прямого кислотного агитационного выщелачивания с использованием растворов H_2SO_4. Как правило, такие подходы не всегда позволяют достигать высоких значений извлечения ценных микроэлементов, связаны с технологическими затруднениями из-за значительного извлечения кремния, образованием полимеров кремниевой кислоты, неудовлетворительным разделением твердой и жидкой фаз, снижением извлечения целевых металлов.

При разработке гидрометаллургической схемы, важно учитывать, что ХММС содержат значительное количество кремнезема, преимущественно в составе силикатных минералов (диопсид, роговая обманка, плагиоклаз, серпентин, оливин) [3], что создает значительные технологические трудности при прямом кислотном выщелачивании. Для интенсификации выщелачивания и повышения извлечения ценных микроэлементов рядом авторов предложно повышение концентрации минеральной кислоты, многостадийное выщелачивание, проведение предварительной микроволновой активации, апробированы варианты низкотемпературного кислотного разложения, кислотного спекания и обжига.

Разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева схема комплексной сернокислотной переработки ХММС Качканарского ГОКа включает стадию низкотемпературного сернокислотного разложения активированного в высокоэнергонапряженной мельнице сырья перед агитационным выщелачиванием скандия [4,5]. Извлечение Sc при переработке ХММС Качканарского ГОКа по сернокислотной схеме достигает 95%, Fe и Al – до 80%, V – более 99,9%, Ti – 65% [6].

Целью данной работы явилось сравнение эффективности сернокислотной переработки отходов мокрой магнитной сепарации Качканарского ГОКа и с месторождения Тебинбулак, Республика Узбекистан.

Материалы и методы исследования

Исходный материал

Состав ХММС Качканарского ГОКа (далее – «образец №1») подробно представлен в работе [6]. Основные фазы – диоспид $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ (JCPDS № 41-1370) и аугит $Ca(Mg,Fe^{3+},Al)(Si,Al)_2O_6$ (JCPDS № 41-1483) из группы пероксенов. Основными фазами, рис. 1, в отходах с месторождения Тебинубал (далее – «образец №2») являются минерал из группы пироксенов – диопсид $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ (JCPDS № 38-0466) и из группы амфиболов, высокоглиноземистая роговая обманка – паргасит $NaCa_2(Mg,Fe)_4Al(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$ (JCPDS № 85-2161).

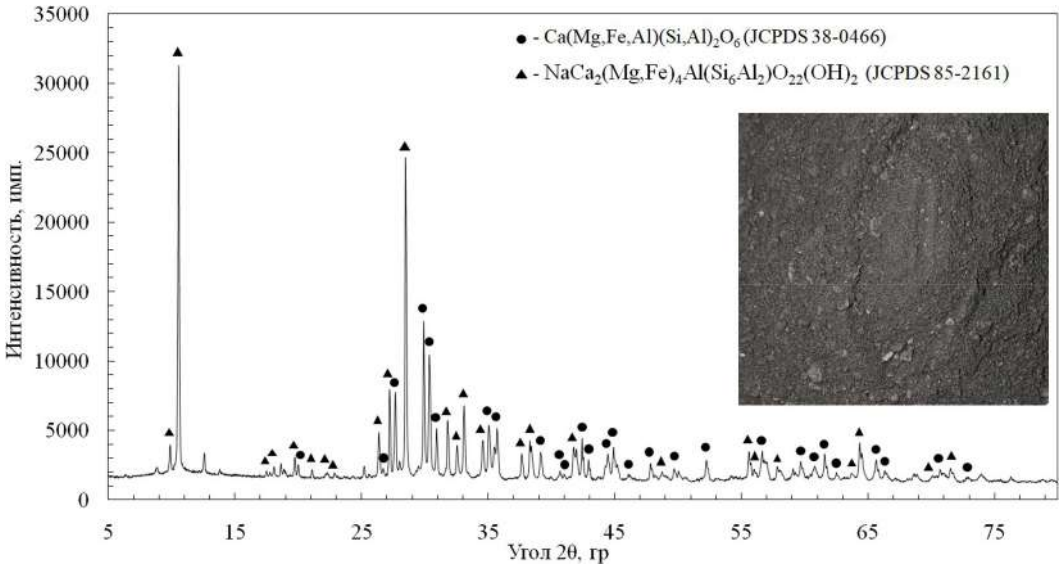


Рис. 1. Дифрактограмма и внешний вид исходного ХММС

Методы

Пробные тесты по выщелачиванию металлов из пробы ХММС проводили в стеклянных трехгорлых колбах Rasotherm из термостойкого стекла, объемом 1000 мл, снабженных обратным шариковым холодильником для конденсации паров воды, механической верхнеприводной фторопластовой мешалкой и термометром. Вал мешалки был снабжен гидрозатвором для предотвращения испарения воды из реакционного объема. В качестве запирающей жидкости был использован глицерин. Колбу помещали в глицериновую баню, нагрев которой осуществляли электрической плиткой. Температуру контролировали и поддерживали с точностью ±5°С с помощью электрического реле регулятора температуры ОВЕН ТРМ502.

Для организации сернокислотного разложения, в колбу помещали расчетное количество 92-95% серной кислоты, нагревали до температуры 95-105ºС, и при перемешивании добавляли порциями взвешенную с точностью ±0,1 г навеску пробы воздушно-сухого ХММС. Пульпу перемешивали в течение заданного времени для получения однородной сульфатизированной пасты. Далее приливали воду, после чего перемешивание продолжали еще 300 мин. Пробы пульпы для анализа отбирали через определенные интервалы времени, центрифугировали ее в течение 5 мин при 4000 об/мин на центрифуге марки Amtast AMT-M02. После отделения твёрдых частиц и отбора пробы остаток возвращали в систему.

Механическую активацию проводили в лабораторной планетарной мельнице Pulverisette 5 в следующих условиях для образца №1 (образца №2): время помола – 60 (30) мин, скорость вращения – 350 (320) об/мин, диаметр мелящих тел (шары из нержавеющей стали) $D_{Ш}$ = 20 (15) мм, массовое соотношение мелящих тел к загружаемой навеске материала – П:Ш = 1:30 (1:10).

Концентрацию элементов в водных растворах определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты исследования

Первой стадией переработки ХММС является механическая активация, которая сопровождается аморфизацией и разрушением трудноразлагаемых минеральных силикатных фаз, концентрирующих ценные компоненты, увеличением тонины помола и степени аморфизации материала. Степень аморфизации образца №1 после МА составила 85%, образца №2 – 52%.

Следующей стадией являлось сернокислотное разложение при температуре 100ºС. Сернокислотное разложение активированных ХММС способствует повышению извлечения ценных компонентов в раствор и предотвращает образование гелей кремниевых кислот при последующей гидрометаллургической переработке. Так, на всем временном промежутке проведения процесса наблюдается активное выделение пара и изменение цвета материала – с темно-серого на светло-серый или белый, что является косвенным признаком образования продуктов сульфатизации, большая часть которых – безводный сульфат кальция, а также различные сульфаты железа, алюминия и магния, что подтверждает рентгено-фазовый анализ полученного таким образом сульфатизированного материала из образца №2, рис.2.

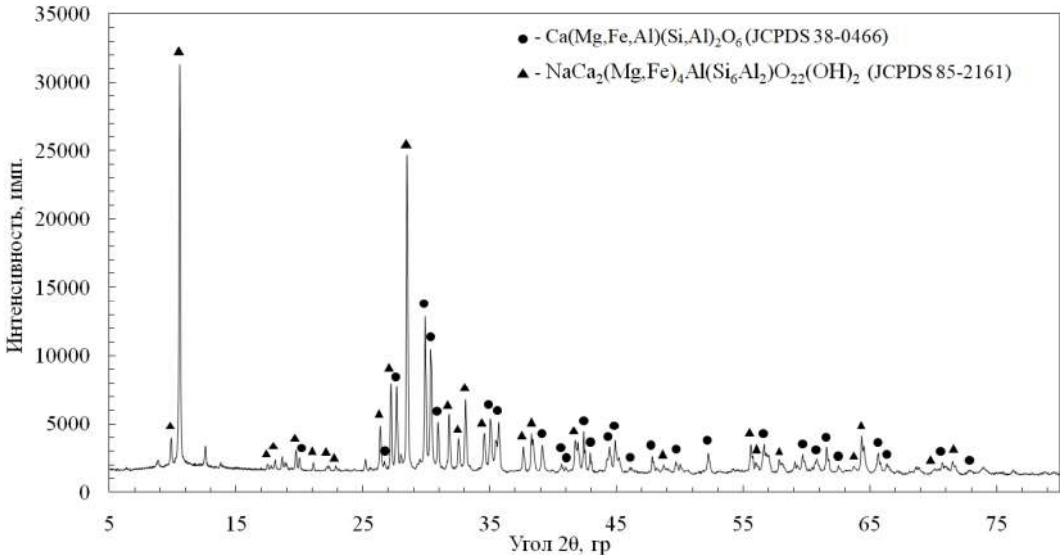


Рис. 2. Дифрактограмма образца №2 после сернокислотного разложения.

Далее из сернокислотной пасты водой при 100 °С и постоянном перемешивании выщелачивали растворимые сульфаты в течении 5 часов. Такое длительное время агитации позволяет достичь максимальной концентраций и обеспечить полноту извлечения некоторых ценных компонентов в раствор. Объем добавки воды на

этой стадии определяется конечным соотношением Т:Ж=1:7. После фильтрации получают зеленый прозрачный сернокислый раствор и светло-серый кек.

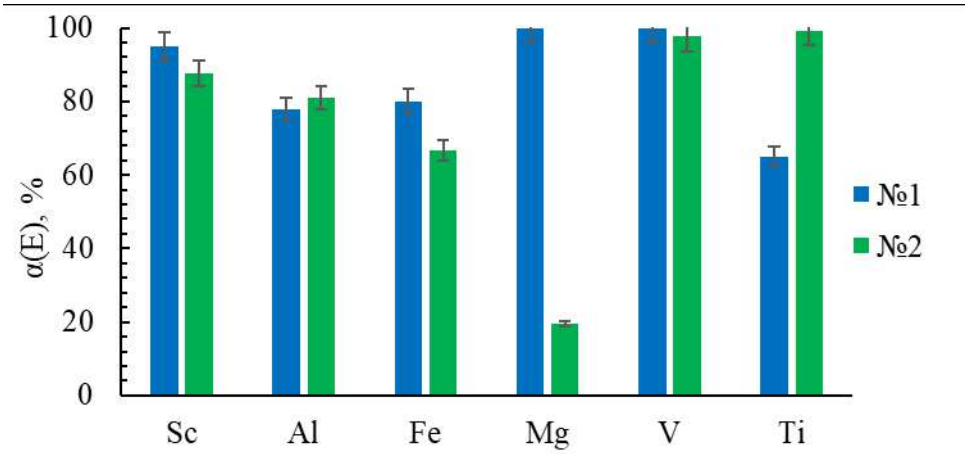


Рис. 3. Извлечение металлов на стадии водного агитационного выщелачивания активированного и сульфатизированного образца №1 и образца №2.

Суммарное извлечение сопутствующих металлов при переработке образца №2, рис. 3, достигло следующих величин: для Sc – 87,7 %, для Al – 80,9%, для Fe – 66,6%, для Mg – 19,5%, для V – >99,9%, для Ti – >99,9%; образца №1: для Sc – 95%, для Al – 77,8%, для Fe – 80,1%, для Mg – >99,9%, для V – >99,9%, для Ti – 65%. Меньшее извлечение скандия обуславливается меньшей степенью аморфизации материала после МА. Для магния характерно образование малорастворимых двойных сульфатов с Na и K, содержание которых больше в образце №2. Разница в извлечении титана обуславливается качественным различием содержащих его фаз, а также их взаимодействия кислотой на стадии разложения.

Выводы

Разработанные ранее подходы для сернокислотной гидрометаллургической переработки трудновскрываемого силикатного сырья, такого как ХММС Качканарского ГОКа, показали схожую эффективность при их опробовании на сырье месторождения Тебинбулак. Совокупность механической и химической активации является ключевым фактором наиболее полного разложения упорных минеральных фаз и обеспечения высокой степени извлечения наиболее ценных компонентов, таких как скандий, ванадий и титан, при гидрометаллургической переработке близких по химическому и минералогическому составу ХММС месторождений Гусевогорское и Тебинбулак.

Благодарность. Авторы выражают благодарность Иванову Павлу Игоревичу, сотруднику Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведение необходимых инструментальных анализов.

Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Islamov B. F., Rustamov A. I., Tsoi V. D., Sayitov S. S. Promising scandium content of Tebinbulak titanium-magnetite deposit. // Vestnik of Geosciences, 2021. Т. 3. № 315. С. 21-26. https://doi.org/10.19110/geov.2021.3.3
2. Кантемиров В.Д., Титов Р.С., Яковлев А.М. К вопросу целесообразности комплексного освоения минеральных ресурсов Уральского региона. // Известия УГГУ, 2023. Т. 3. № 71. С. 64-76. http://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-64-76
3. Степанов С.И., Чижевская С.В., Поветкина М.В., Клименко О.М., Харчев А.Е. Извлечение скандия из отходов магнитного обогащения руд Качканарского горно-обогатительного комбината. Этап 1. Влияние механообработки отходов ММС на выщелачивание скандия серной кислотой // Отчет о НИР. М.: 1995. 36 с.
4. Патент RU № 2094374. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов / С.И. Степанов, А.А. Ильенок, С.В. Чижевская, М.И. Клюшников, В.В. Мусаев. Заявитель и патентообладатель федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. Заявка № 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97.
5. Stepanov S. I. и др. Use of Machining to Increase the Recovery of Scandium from Refractory Silicate Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Т. 52. № 5. С. 898-902. https://doi.org/10.1134/S0040579518050275
6. Хейн Пьей. Извлечение скандия из отходов ММС железо-титано-магнетитов: дис. канд. хим. наук: 05.17.02. - РХТУ им.Д.И. Менделеева, Москва, 2018 – 157 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ (CFD) ДЛЯ ЗАДАЧ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

М.А. Луканина, В.А. Попов*

ООО Институт Гипроникель, Санкт-Петербург, Россия
LukaninaMA@nornik.ru

В работе демонстрируется потенциал методов вычислительной гидродинамики (CFD) для решения широкого спектра задач в металлургии. Приводится опыт моделирования течений газов и расплавов в печах различной конструкции, а также потоков растворов и пульпы в гидрометаллургических реакторах. В качестве детального примера приводится комплексное CFD-моделирование печи Ванюкова, позволяющее оптимизировать её работу и снизить риски технологических нарушений.

Численное моделирование печи Ванюкова позволило получить детальные картины распределения скоростей, давления и температуры в печи и аптейке. На первом этапе работы была установлена зависимость давления в печи от уровня расплава и высоты свода. На следующих этапах моделирования были выявлены зоны риска образования настылей и гарнисажа при снижении расхода шлака, оценено влияние теплосъёма кессонов на толщину гарнисажа. Были предложены конструктивные решения по оптимизации узла «шлаковый переток – шлаковый сифон». Полученные данные дают возможность прогнозировать работу печи при изменении состава сырья, расхода КВС, а также геометрии агрегата.

Ключевые слова: *CFD-моделирование; металлургия; гидродинамика; печь Ванюкова; многофазные потоки; тепломассоперенос*

APPLICATION OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS (CFD) METHODS TO PROBLEMS IN NON-FERROUS METALLURGY

M.A. Lukanina, V.A. Popov*

Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia
LukaninaMA@nornik.ru

The paper demonstrates the potential of computational fluid dynamics (CFD) methods for solving a wide range of tasks in metallurgy. It presents experience in modelling gas and melt flows in furnaces of various designs, as well as solution and pulp flows in hydrometallurgical reactors. As a detailed case study, comprehensive CFD modelling of a Vanyukov furnace is presented – this approach helps to optimize the furnace's operation and reduce the risks of process disruptions.

Numerical simulation of the Vanyukov furnace made it possible to obtain detailed patterns of velocity, pressure and temperature distribution within the furnace and the uptake. At the first stage of the work, the dependence of furnace pressure on the melt level and arch height was established. In subsequent modelling stages, risk zones for skull layer formation were identified under reduced slag flow rates, and the impact of heat removal via water-cooled panels on skull thickness was assessed.

Design solutions were proposed to optimize the «slag overflow – slag siphon» unit, including reducing the siphon length and the height of the slag overflow. The obtained data enable forecasting the furnace's performance when changing the feedstock composition, the consumption of oxygen-enriched air, as well as the geometry of the unit.

Keywords: *CFD modeling; metallurgy; hydrodynamics; Vanyukov furnace; multiphase flows; heat and mass transfer.*

Введение

Современные металлургические процессы характеризуются сложными многофазными потоками, интенсивным тепло- и массообменом. CFD-моделирование становится ключевым инструментом для оптимизации работы оборудования.

В своей работе мы постарались показать универсальность и эффективность методов CFD для решения разнообразных задач в металлургии, продемонстрировать их применение на примере моделирования печи Ванюкова. Была разработана CFD-модель для исследования газодинамики, тепломассопереноса и взаимодействия сред в печи Ванюкова.

Полученная модель позволяет оценить влияние режимных и конструктивных параметров на работу печи, выявить зоны риска (настыли, неравномерный прогрев) и предложить пути оптимизации.

Применение CFD в металлургии: обзор задач

Методы вычислительной гидродинамики успешно применяются для задач пирометаллургии и гидрометаллургии:

- Моделирование течения газов и расплавов в различных типах печей (печи взвешенной плавки, печи Ванюкова).
- Оптимизация конструкции фурм, сводов, газоходов.
- Прогнозирование образования настылей, тугоплавких слоёв, износа футеровки.
- Моделирование течения растворов и пульпы в реакторах и нейтрализаторах.
- Расчёт гидродинамики перемешивания, массопереноса реагентов.
- Оптимизация геометрии реакторов и расположения мешалок.

Примеры моделирования показаны на Рис. 1- Рис. 2

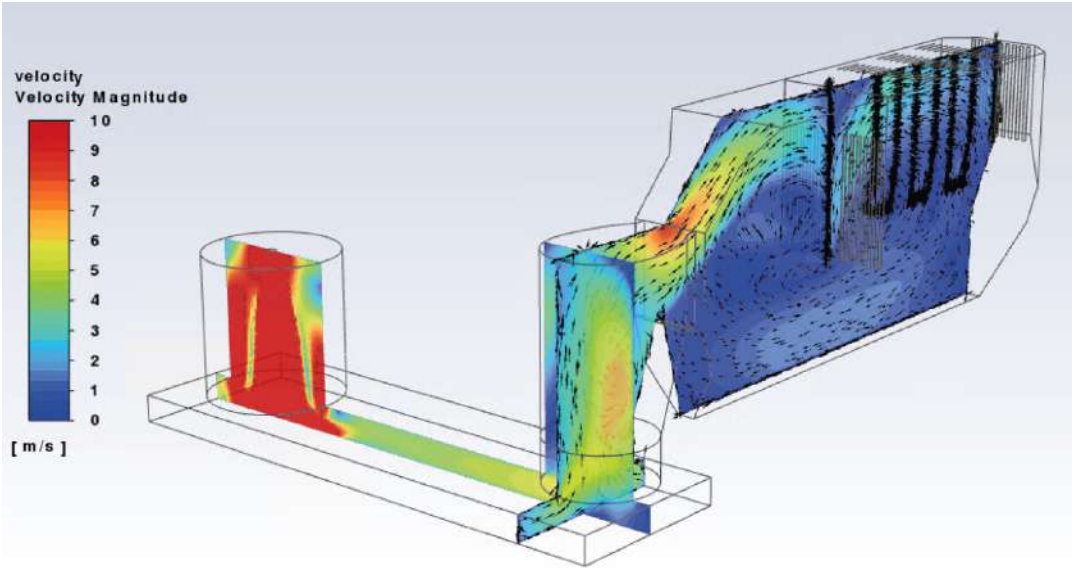


Рис. 1. Моделирование пылегазового потока в ПВП (печи взвешенной плавки)

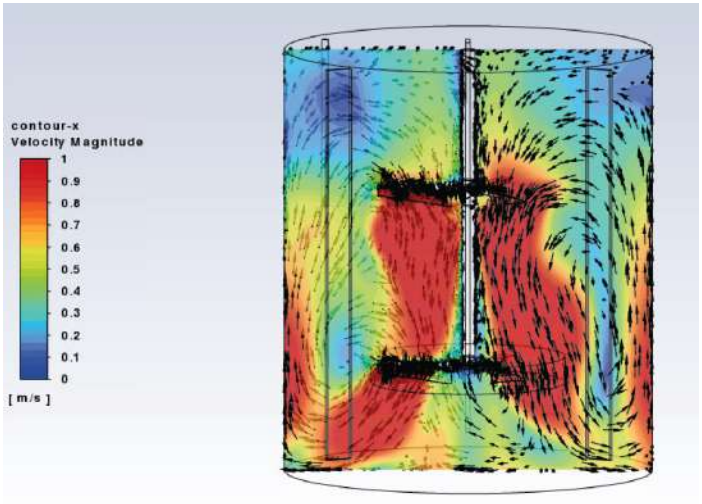


Рис. 2. Моделирование течения пульпы в реакторе с вращающимися мешалками

Метод исследования и исходные данные (на примере печи Ванюкова)

В работе использовалось программное обеспечение Ansys 2022 R1 (SpaceClaim для 3D-моделирования, Fluent для построения расчетной сетки, расчёта гидродинамики и теплопереноса).

Для снижения вычислительных затрат применялся следующий подход: многофазное моделирование методом VOF (Volume of Fluid) с поэтапным усложнением задачи. Для моделирования турбулентности была выбрана SST k-ω модель в рамках трёхмерных уравнений Навье-Стокса, осреднённых по Рейнольдсу (RANS).

Физические свойства газа и двух компонентов расплава – шлака и штейна (плотность, вязкость, теплоёмкость, теплопроводность) были аппроксимированы полиномами на основе справочных данных.

Массовый расход газа, шлака и штейна задан по реальным условиям работы печи. Коэффициент теплоотдачи кессонированных стенок и огнеупорной футеровки рассчитан по экспериментальным данным завода.

Результаты моделирования печи Ванюкова

Этап 1. Пылегазовый поток

Получена картина распределения скоростей и давления в печи и аптейке для базовой геометрии свода печи, а также для её вариаций (Рис. 3). Построена зависимость значений давления в различных сечениях печи от изменения высоты свода (Рис. 4).

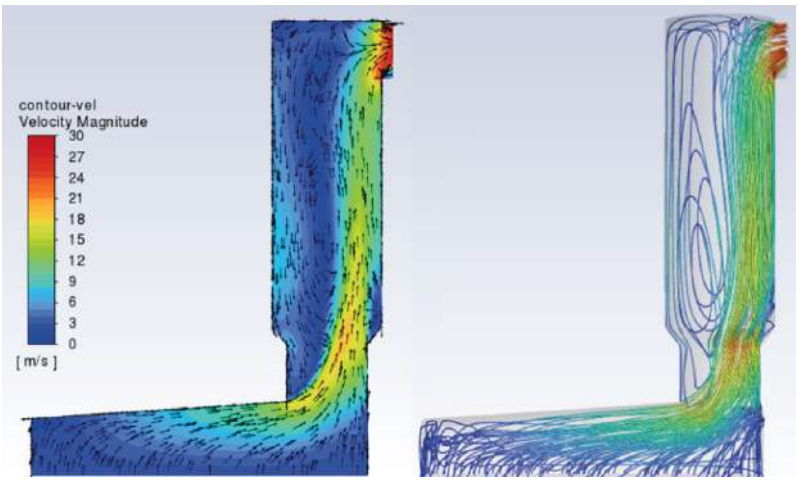


Рис. 3. Поле скорости и линии тока газа в газовом пространстве ПВ

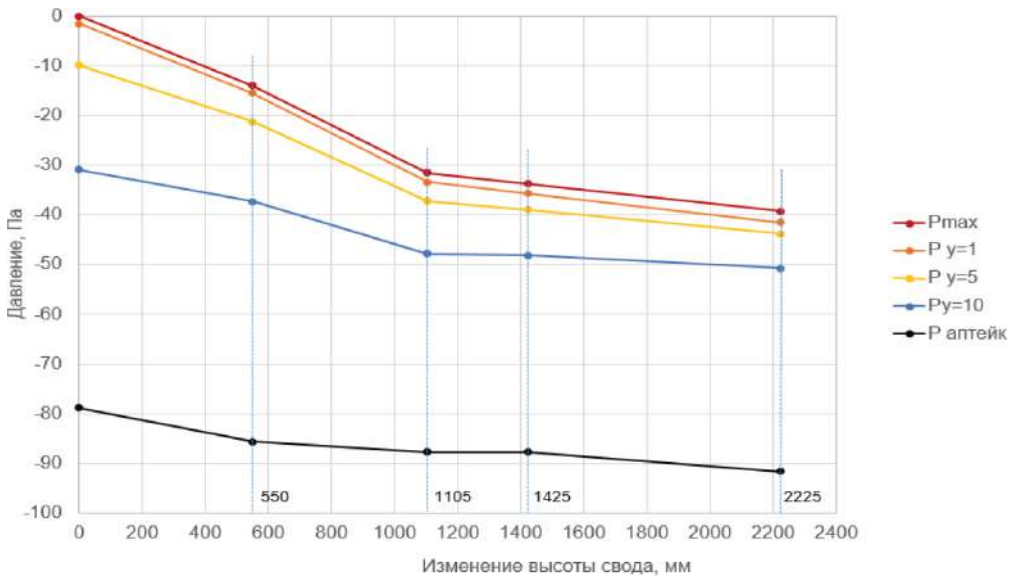


Рис. 4. Зависимость значений давления в различных сечениях печи от изменения высоты свода

Построенная модель позволяет оценивать необходимые изменения геометрии шахты печи при изменении расхода или состава сырья с ростом выхода отходящих газов.

Этап 2. Течение шлака и штейна в сифоны

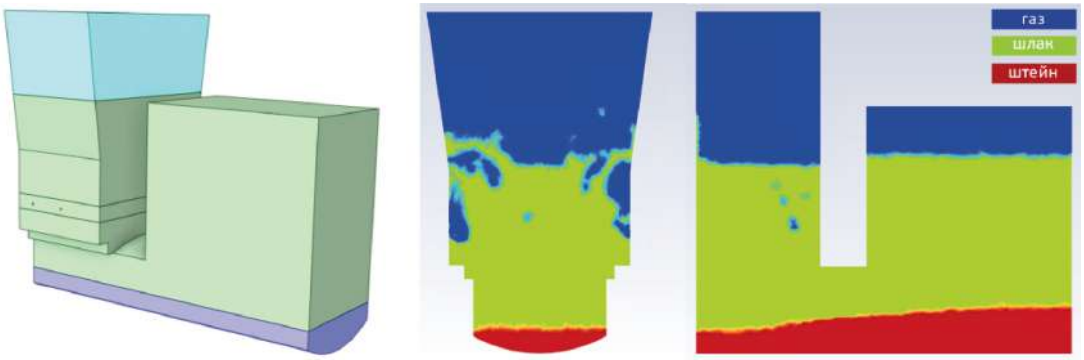


Рис. 5. 3D модель и результат распределения фаз у шлакового сифона

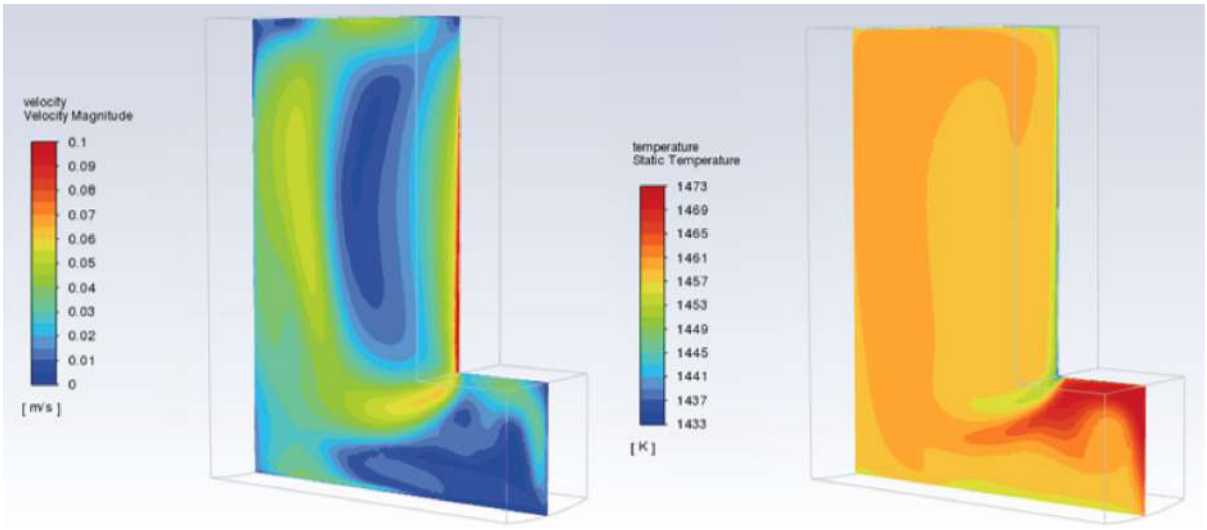


Рис. 6. Поля скорости и температуры в штейновом сифоне и перетоке

Модель участков шахты печи с перетоками в шлаковый и штейновый сифоны позволила выявить зоны пониженных температур и риска образования настылей. Была предложена оптимизация конструкции печи в районе перетоков.

Этап 3. Полная математическая модель печи Ванюкова

Результаты моделирования позволили получить комплексную картину взаимодействия трёх фаз в рабочем объёме печи: визуализированы зоны вздутия шлака под действием газа, определены поля скоростей, давлений и температур для всех фаз с учётом теплообмена через стенки, смоделирован процесс разделения и стока шлака и штейна через сифоны (Рис. 7). Подтверждена согласованность данных с результатами предыдущих этапов.

Созданная модель даёт возможность прогнозировать поведение многофазной системы в реальных условиях эксплуатации печи Ванюкова, анализировать влияние изменения параметров (расхода газа, температуры, интенсивности подачи сырья) на гидродинамику и тепломассоперенос. Полученные результаты служат основой для оптимизации режимов работы печи и конструктивных решений (например,

расположения фурм или геометрии сифонов), а методика моделирования может быть адаптирована для других типов металлургических агрегатов.

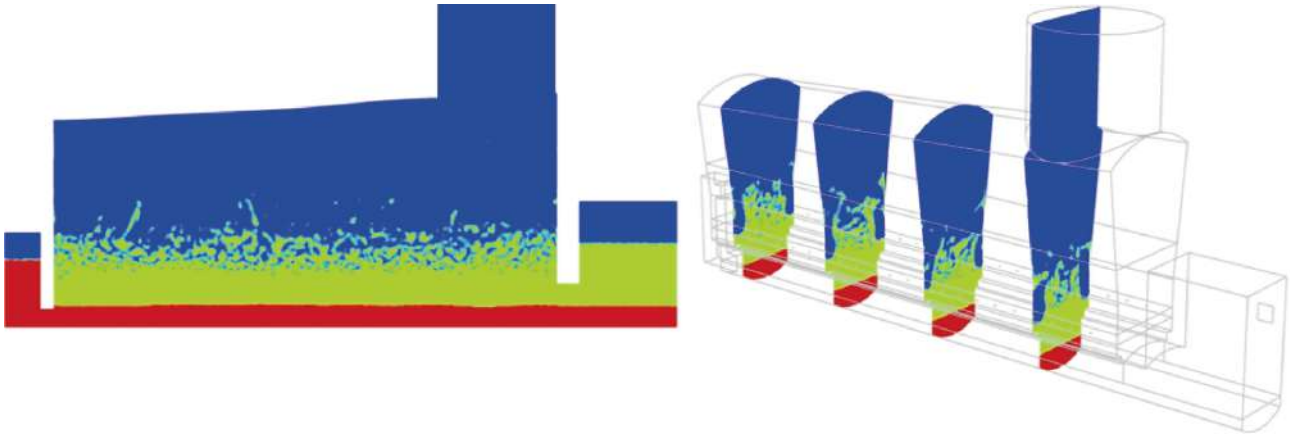


Рис. 7. Распределение трёх фаз в объёме печи Ванюкова в продольном центральном и поперечных сечениях

Выводы

Методы CFD являются универсальным и мощным инструментом для решения разнообразных задач в металлургии — от анализа газодинамики в пирометаллургических печах до моделирования гидродинамики в гидрометаллургических реакторах.

На примере печи Ванюкова продемонстрирована эффективность поэтапного CFD-моделирования для исследования сложных многофазных потоков.

Разработанные подходы могут быть адаптированы для моделирования других металлургических агрегатов с учётом их специфики.

Список литературы

1. Лисиенко В. Г., Маликов П. К., Морозов М. В., Беляев В. В., Кирсанов А. В. Моделирование тепломассообменных процессов в печи Ванюкова в особых условиях функционирования. Известия вузов. Цветная металлургия. 2012; № 3.
2. Zhang H. L., Zhou C. Q., Tubing W., Chen Y. M. Numerical simulation of multiphase flow in a Vanyukov furnace. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2015; Май (т. 115).
3. Гинкель А. А., Воронов Г. В., Проданов С. А. Анализ аэродинамических потоков в рабочем пространстве печи Ванюкова. Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: сборник докладов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2017) с международным участием. Екатеринбург: УрФУ; 2017; 13-17.
4. ANSYS Help. URL: ansyshelp.ansys.com
5. Снегирёв А.Ю. Высокопроизводительные вычисления в технической физике. Численное моделирование турбулентных течений: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2009; 143.

ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

М.В. Павлов[1*], *А.М. Жижаев*[2]

[1]Институт космических технологий ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
pavlov.mv@ist.krasn.ru

Работа относится к переработке марганецсодержащих некондиционных руд с целью получения марганцевых сплавов. Показана возможность переработки высокофосфористых бедных марганцевых руд двухэтапным способом с получением форромарганцевого сплава и стабилизированного по химическому составу пеносиликата.

Ключевые слова: *марганцевые сплавы; некондиционные марганцевые руды; высокофосфористые руды; двухэтапная переработка; ферромарганцевый сплав; пеносиликат; стабилизация состава; марганецсодержащее сырье*

EXTRACTION OF MANGANESE ALLOYS FROM SUBSTANDARD MANGANESE ORES

M.V. Pavlov[1]*, *A.M. Zhizhaev*[2]

[1]Institute of Space Technologies of the FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
pavlov.mv@ist.krasn.ru

The work relates to the processing of manganese-containing substandard ores in order to obtain manganese alloys. The possibility of processing high-phosphorous poor manganese ores by a two-stage method to obtain a ferromanganese alloy and a chemically stabilized foam silicate is shown.

Keywords: *manganese alloys; substandard manganese ores; high-phosphorus ores; two-stage processing; ferromanganese alloy; foamed silicate; composition stabilization; manganese-containing raw materials*

Введение

Марганцевые руды в России относятся к группе дефицитных полезных ископаемых. Около 91% запасов российских месторождений представляет собой карбонатный тип, характеризующийся относительно низким содержанием марганца, трудной обогатимостью, высокой стоимостью концентратов. Потери марганца на всех стадиях его классического производства и использования по данным [1-3] составля-

ют (%): при добыче Mn-руд (5-7); при предварительном обогащении (27-30); при производстве ферросплавов (28-30); при раскислении и легировании стали (20-25).

Марганец входит в состав большого числа минералов, однако руды промышленного значения образуют лишь немногие минералы, важнейшими из которых являются: пиролюзит (MnO_2, 60-63 % Mn); браунит (Mn_2O_3, 60-69 % Mn); гаусманит (Mn_3O_4, 72% Mn); манганит ($MnO \cdot OH$, 62,4 % Mn); псиломелан ($MnO \cdot kMnO_2 \cdot nH_2O$, 45-60 % Mn); родохрозит ($MnCO_3$, 47,8 % Mn). Большинство российских марганцевых руд относится к бедным и высокофосфористым. Они требуют сложных методов обогащения, а наличие высокого содержания фосфора существенно ограничивает сферу их потребления. Это связано с жесткими требованиями, предъявляемыми к качеству Mn-ферросплавов. Известные методы очистки руды от фосфора по технико-экономическим показателям не способны конкурировать с металлургическим способом, основанном на различной восстановимости фосфора, железа и марганца. Весь опыт разделительной плавки Mn-содержащих руд, как в электрометаллургии, так и в доменном производстве, касается распределения марганца и фосфора между металлом и шлаком (процессов обогащения марганцем и обесфосфоривания) [4-5], и характеризуется высокими требованиями к перерабатываемым рудам по содержанию в них Mn. Марганец отнесен к группе стратегических полезных ископаемых, без которого невозможно нормальное функционирование металлургического комплекса страны. Источником покрытия дефицита в Mn-продукции и рентабельности производства может стать уменьшение потерь при извлечении Mn в процессе производства ферросплавов, а также комплексное безотходное использование силикатной составляющей сырья.

В настоящее время в России осталось мало предприятий по обогащению марганцевых руд [6]. Актуально для вновь разрабатываемых технологий производства марганцевых ферросплавов из имеющихся в России марганцевых руд не обогащать её, а увеличить степень извлечения марганца в сплав. При переработке по традиционным технологиям силикатная составляющая не используется, образуя силикатные отвалы со значительным остаточным содержанием марганца. Это связано с переменным фазовым составом, а наличие примесей Fe, Mn в разных валентных состояниях, исключает возможность получения высоких эксплуатационных свойств (диэлектрических, механических, термических) продукции на основе силикатной части Mn-сырья [7].

Методической основой работы является глубокое двухстадийное восстановительное плавление шихты марганцевых руд разного происхождения с металлургическим обесфосфориванием, последующим разделением обесфосфоренного шлака на металлическую и стабилизированную по химическому составу силикатную

части [8-11]. Плавление осуществлялось в индукционном плавильном комплексе КИТ-25, ёмкостью тигля 4 л, обеспечивающем минимальный улёт элементов, в том числе и марганца. В работе для получения ферромарганца были использованы руды различных месторождений. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Ниже представлена сравнительная оценка характеристик ферромарганцевых сплавов, полученных из руд Мазульского месторождения Красноярского края (№1), Селезеньского месторождения Кемеровской области (№2), Николаевского месторождения Иркутской области (№3), карбонатных руд Порожинского месторождения Красноярского края (№4), окисных руд Порожинского месторождения Красноярского края (№5), в сравнении со стандартными ферросплавами ФМн-88 и ФМн-78 ГОСТ 4755-91 (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав полученных ферромарганцевых сплавов

	Характеристика полученных ферромарганцевых сплавов, масс%					ГОСТ 4755-91	
Хим.элемент	№1	№2	№3	№4	№5	ФМн-88	ФМн-78
Si	3,75	3,11	5,64	2,7	5,04	3,0	6,0
P	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,05
S	0,03	0,03	0,03	0,02	0	0,02	0,02
Mn	87,8	80,9	80,0	86,18	86,14	85-92	75-82
C	–	–	4	–	–	2	7,0
Fe	остальное	–	–	–	–	–	–

Сравнительная оценка характеристик полученных составов сплавов ферросиликомарганца месторождений: 1 – Мазульского, 2 – Селезеньского, 3 – Порожинского, с характеристиками сплавов ГОСТ 4756-91 представлена в табл. 2.

Таблица 2.

Химический состав полученных ферросиликомарганцевых сплавов

	Характеристика полученных ферросиликомарганцевых сплавов, масс%			ГОСТ 4756-91	
Хим. элемент	1	2	3	МнС17	МнС12
Si	19,2	17,2	14,7–16,3	15–20,0	10–15,0
P	0,09	0,07	0,1–0,2	0,1	0,1
S	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02
Mn	76,6	76,7	77–82	Не менее 65	Не менее 65
C	–	–	–	2,5	3,5
Fe	остальное	остальное	остальное	остальное	остальное

В результате глубокого разделения обесфосфоренного Mn-содержащего расплава формируются металлическая фаза на основе Fe-Mn-Si, стекающая на дно тигля, и силикатная, на основе оксидов кремния и кальция, содержащая равномерно распределённые по её объёму карбиды – в верхней части тигля над металлом (рис.1а). При охлаждении силикатного расплава в воде, одновременно с порообразованием

и разложением карбида кремния, непрерывно снижается температура и растёт вязкость силикатного расплава до полного затвердевания и образования высокопористой метастабильной аморфной фазы – пеносиликата (рис.1б).



а) Марганцевый сплав б) Пеносиликат

Рис. 1. Внешний вид получаемых материалов

Для увеличения создания производства отечественных марганцевых материалов необходимы исследования по оптимизации эффективных рентабельных схем переработки Mn-сырья, направленные на комплексное безотходное его использование. При этом вовлечение в процесс переработки его силикатной составляющей для получения высокотехнологичной продукции позволяет одновременно решать другие актуальные проблемы, в частности, не только исключить негативное воздействие на окружающую среду силикатных отходов, но и получить новый высокотехнологичный продукт (пеносиликат) с широкими возможностями использования, а также увеличить глубину восстановления марганца.

Выводы

Представленный подход комплексного использования бедных марганцевых руд позволяет получить ферромарганцевые сплавы, с характеристиками по марганцу и фосфору практически соответствующие ГОСТ 4755-91 и ГОСТ 4756-91, а вместо шлака, традиционно вывозимого на отвал, – пористый силикатный материал стабильного химического состава.

Список литературы

1. Шевцов А.З., Новиков А.А. О необходимости создания сырьевой базы марганца Материалы Первой научно-технической конференции по проблеме «Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем». Сб. докл. Екатеринбург. ОАО «Уральский институт металлов», ОАО «Российской марганец», 2000: 26–31.

2. Ломаев В.Г., Кузьмин В.И., Озерский Ю.А. Редкометалльные руды Чуктуконского месторождения – сырье для попутного получения диоксида марганца Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Красноярск: РИЦ КНИИГиМС. – 2001. – С. 77-82.
3. Горшков Г.В., Горшкова Т.И., Пасашникова Г.К. и др. Марганцево-рудная база Красноярского края Состояние и проблемы геологического изучения недр и развития минерально-сырьевой базы Красноярского края. – Красноярск: РИЦ КНИИГиМС, 2003: 126–138.
4. Смирнов Л.А., Возженников С.Г., Горшков Г.В., Воробьев В.П. Металлургическая оценка марганцевых руд Порожинского месторождения. Материалы Первой научно-технической конференции по проблеме «Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем». Екатеринбург: ОАО «Уральский институт металлов», ОАО «Российской марганец», 2000: 250–255.
5. Андреев О.В., Горшков Г.В., Еханин А.Г., Иванов А.А., Пашков Г.Л., Сердюк С.С. Перспективы освоения Порожинского месторождения и организации производств переработки товарных марганцевых руд в Красноярском крае. Материалы Первой научно-технической конференции по проблеме «Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем». Екатеринбург: ОАО «Уральский институт металлов», ОАО «Российской марганец», 2000: 103–112.
6. Нохрина О.И. Раскисление и легирование стали оксидными Mn-содержащими материалами. Новокузнецк: СибГИУ, 2002. 156 с.
7. Павлов И.В., Шабанов В.Ф., Нефедов Б.Н., Павлов В.Ф. Способ получения пористого стекломатериала с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд. Патент (РФ) 2365546. 2009.
8. Павлов М.В., Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф. Комплексная переработка высокофосфористых марганцевых руд Новониколаевского месторождения. Химия в интересах устойчивого развития. 2012; 20(4): 443–448.
9. Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. Комплексная пирометаллургическая переработка силикатного сырья и техногенных отходов в товарную продукцию Экология и промышленность России. 2018; 22(12): 14–18.
10. Шабанов В.Ф., Павлов М.В., Павлов В.Ф. Комплексная переработка карбонатных марганцевых руд. Химическая технология. 2013; 14(8): 469–473.
11. Павлов В.Ф., Павлов М.В., Шабанова О.В., Кузьмин В.И., Шабанов В.Ф. Влияние параметров охлаждения расплава редкометалльной Чуктуконской руды на состав силикатной и металлической фаз. Химия в интересах устойчивого развития. 2022; 30: 287–294.

РАЗДЕЛ II

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

METALLURGY OF PRECIOUS METALS

АВТОКЛАВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ИРИДИЙ

Р.В. Борисов[1,2], О.В. Белоусов[1,2], А.А. Акименко[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
borisov.rv@icct.krasn.ru

Исследована кинетика растворения порошков металлического иридия различной дисперсности (от 30–150 мкм до 8–15 нм) и упорного промпродукта «Rh-Ir сплав» в солянокислых средах при 170–215°С. Анализ твердых фаз и растворов проводили методами РФА, СЭМ, BET, ААС, UV-Vis и ICP-MS. Кинетические данные обработаны с использованием модели «сжимающегося ядра». Установлено, что процесс лимитируется кинетикой химической реакции на поверхности. Выявлена закономерность снижения кажущейся энергии активации (Ea) растворения иридия со 145 до 88 кДж/моль при уменьшении размера частиц от микро- до нанодиапазона. Показано, что инертный при атмосферном давлении промпродукт «Rh-Ir сплав» успешно вскрывается в титановом автоклаве (3М HCl, 1 МПа O_2, 190°С) с извлечением 95% Ir и 87% Rh за 8 часов. Оценена коррозионная стойкость титана (менее 0,1 мм/год), подтверждающая пригодность титанового оборудования для данных процессов. Разработанные условия автоклавного растворения обеспечивают высокую эффективность перевода тугоплавких металлов платиновой группы в хлоридные комплексы. Подтверждена принципиальная возможность создания экологически чистых промышленных технологий аффинажа с использованием титановых автоклавов.

Ключевые слова: *иридий; родий; автоклавное выщелачивание; кинетика растворения; модель сжимающегося ядра; титановые автоклавы; техногенное сырье; гидрометаллургия*

AUTOCLAVE DISSOLUTION OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS CONTAINING IRIDIUM

R.V. Borisov[1,2], O.V. Belousov[1,2], A.A. Akimenko[1]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
borisov.rv@icct.krasn.ru

The kinetics of dissolution of metallic iridium powders of various dispersities (from 30–150 μm down to 8–15 nm) and a refractory “Rh-Ir alloy” intermediate product in hydrochloric acid media at 170–215°C were investigated. Solid phases and solutions were analyzed using XRD, SEM, BET, AAS, and ICP-MS. Kinetic data were processed using the “shrinking core” model.

Results: It was established that the process is limited by the kinetics of the chemical reaction on the surface. A regular decrease in the apparent activation energy (Ea) of iridium dissolution from 145 to 88 kJ/mol was revealed when reducing the particle size from the micro- to the nanoscale. It is shown that the inert "Rh-Ir alloy" is successfully opened in a titanium autoclave (3M HCl, 1 MPa O_2, 190°C) with the extraction of 95% Ir and 87% Rh in 8 hours. The corrosion resistance of titanium (less than 0.1 mm/year) was evaluated, confirming the suitability of titanium equipment for these processes. The developed autoclave dissolution conditions provide high efficiency in converting refractory platinum group metals into chloride complexes. The fundamental possibility of creating eco-friendly industrial refining technologies using titanium autoclaves is confirmed.

***Keywords**: iridium; rhodium; autoclave leaching; dissolution kinetics; shrinking core model; titanium autoclaves; technogenic raw materials; hydrometallurgy*

Введение

Металлы платиновой группы (МПГ), в частности иридий и родий, обладают уникальным комплексом свойств: высочайшей коррозионной стойкостью, тугоплавкостью и стабильностью, что обуславливает их широкое применение в производстве термопар и сплавов, работающих при температурах до 2000°C, аэрокосмических двигателей и ювелирных изделий, и в качестве катализаторов [1-3]. По мере усложнения состава перерабатываемого сырья и роста доли вторичных техногенных источников (электронный лом, отработанные катализаторы, промежуточные продукты аффинажа), традиционные многоступенчатые пирометаллургические и гидрометаллургические схемы сталкиваются с проблемами низкого извлечения, высоких энергозатрат и образования токсичных газообразных отходов (в частности, молекулярного хлора и оксидов азота) [4, 5].

Внедрение одностадийных гидрометаллургических методов в закрытых автоклавных системах позволяет преодолеть кинетическую инертность МПГ. Использование кислорода в качестве экологически безопасного окислителя в сочетании с гидротермальным воздействием (высокие температуры и давления) открывает перспективы для создания ресурсо- и природосберегающих технологий аффинажа [6, 7]. Целью настоящей работы являлось установление кинетических закономерностей растворения порошков иридия(0) различной дисперсности и упорного промпродукта «Rh-Ir сплав» в хлороводородных средах с применением окислителей при 170–215°C, а также оценка возможности применения титанового оборудования.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали четыре типа материалов: аффинированный иридий (ГОСТ 12338-2020) – коммерческий порошок серого цвета, размер частиц 30–150 мкм, удельная поверхность 10^{-3} м^2/г; высокодисперсный иридий («чернь»), синтезированный автоклавным восстановлением: размер частиц 150–200

нм, удельная поверхность 2 м²/г; нанокристаллический иридий: размер частиц 8–15 нм, удельная поверхность 25 м²/г; промпродукт «Rh-Ir сплав» (промежуточный продукт аффинажа). Согласно данным РФА и химического анализа, промпродукт «Rh-Ir сплав» имеет губчатую морфологию, размер частиц от единиц до десятков мкм, удельную поверхность ~1 м²/г. Массовое соотношение Rh:Ir составляет 9:1. Материал представлен металлическим родием (~57%), хлоридом родия и водорастворимой фазой галита (~17%); иридий вероятно находится в виде твердого Rh, Ir раствора замещения или в аморфном состоянии.

Эксперименты проводили в оригинальных кварцевых реакторах (25–28 мл) с визуальным контролем и в коммерческом титановом автоклаве (1 л). Анализ твердой фазы осуществляли методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и низкотемпературной адсорбции азота (BET). Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Результаты и обсуждение

Растворение иридия различной дисперсности

Наиболее приемлемыми окислителями для перевода МПГ в раствор являются O_2 и Cl_2. При использовании H_2O_2 в качестве источника окислителя, термодинамические расчеты показывают, что при T>150°C равновесие смещается в сторону образования газообразного хлора, что резко интенсифицирует процесс.

Математическая обработка кинетических кривых с использованием модели «сжимающегося ядра» [8] показала, что растворение всех форм иридия протекает в кинетическом режиме (лимитирующая стадия – химическая реакция на поверхности частицы). Установлена выраженная зависимость скорости процесса и кажущаяся энергии активации (Ea) от дисперсности металла (Таблица 1).

Таблица 1.

Кинетические параметры растворения иридия(0) (среда: 6M HCl + 5% об. H_2O_2)

Форма иридия	Размер частиц	T, °C	Время, ч	Извлечение, %	Ea, кДж/моль
Аффинированный	30–150 мкм	200	50	20	145
		210		50	
Высокодисперсный	150–200 нм	190	5	15	108
		210		30	
Нанокристаллический	8–15 нм	190	3,5	25	88
		210		>90	

С уменьшением размеров частиц и увеличением удельной поверхности скорость растворения многократно возрастает. Для наноразмерного иридия даже при 190°C скорость перехода в раствор превышает скорость растворения высокодисперсной черни при

210°C. Закономерное снижение Ea от 145 до 88 кДж/моль подтверждает рост доступности поверхностных центров взаимодействия. Спектрофотометрически подтверждено, что иридий переходит в раствор в виде стабильных хлоридных комплексов $[IrCl_6]^{2-}$.

Растворение сплава Rh-Ir и устойчивость титана

Промпродукт «Rh-Ir сплав» при прямом атмосферном гидрохлорировании практически инертен (переход в раствор <1% за 8 часов). Однако в титановом автоклаве в среде 3M HCl при избыточном давлении O_2 (1 МПа) и температуре 190°C достигается глубокое вскрытие материала. Для пассивации титана в среду вводили 1 об.% HNO_3. За 8 часов в раствор переходит 95% иридия и 87% родия. Оцененные значения Ea составили ≈87 кДж/моль для Ir и ≈80 кДж/моль для Rh.

В кеке после выщелачивания методом РФА обнаружены полимерные труднорастворимые модификации хлорида родия(III), что объясняет неполное (87%) извлечение родия по сравнению с иридием.

Важным практическим результатом стала оценка коррозионной стойкости титана (марка ВТ1-0), который является основным конструкционным материалом для аффинажного оборудования. Установлено, что в жестких солянокислых окислительных средах при 190°C и $p(O_2)$=1 МПа скорость коррозии титана ничтожно мала (на 7 порядков ниже скорости растворения МПГ) и составляет менее 0,1 мм/год. Это подтверждает принципиальную возможность и экологическую безопасность использования титановых автоклавов для гидрометаллургии МПГ.

Выводы

Впервые системно изучена кинетика одностадийного автоклавного растворения иридия различной дисперсности; доказано, что процесс лимитируется кинетикой химической реакции и описывается моделью сжимающегося ядра. Показано, что с уменьшением размера частиц иридия от микро- до нанодиапазона кажущаяся энергия активации растворения закономерно снижается со 145 до 88 кДж/моль, что позволяет проводить процесс при более низких температурах. Разработаны условия автоклавного выщелачивания упорного аффинажного промпродукта «Rh-Ir сплав» (3M HCl, 1 МПа O_2, 190°C), обеспечивающие извлечение 95% Ir и 87% Rh за 8 часов. Подтверждена высокая химическая стойкость титана в гидротермальных хлоридных средах, что обосновывает целесообразность применения титанового автоклавного оборудования для создания экологически чистых промышленных технологий аффинажа иридия и родия.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-29-00159).

Список литературы

1. Hughes A.E., Haque N., Northey S.A., Giddey S. Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts. Resources. 2021;10(9):93.
2. Guo H., Fang Z., Li H. et al. Rational design of rhodium-iridium alloy nanoparticles as highly active catalysts for acidic oxygen evolution. ACS Nano. 2019;13(11):13225–13234.
3. Mao Z., Xian W., Qin-qin G. et al. Optimization of process parameters for hot isostatic pressing of Ir-Rh alloys based on first-principles calculations. Materials Research Express. 2022;9(11):116513.
4. Ding Y., Zhang S., Liu B. et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. Resources, Conservation and Recycling. 2019;141:284–298.
5. Paiva A.P., Piedras F.V., Rodrigues P.G., Nogueira C.A. Hydrometallurgical recovery of platinum-group metals from spent auto-catalysts. Separation and Purification Technology. 2022;286:120474.
6. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Акименко А.А. Автоклавное растворение платиновых металлов в солянокислых окислительных средах. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021;27(5):50–57.
7. Акименко А.А., Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В. Растворение родия и родий-иридиевых сплавов в титановом автоклавном оборудовании. Цветные металлы. 2025;(8):22–27. DOI: 10.17580/tsm.2025.08.02.
8. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 2nd ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1972. 571 p.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КЕКА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ

Б.П. Куликов, И.В. Дубова, Н.В. Васюнина, А.С. Самойло, Т.Р. Гильманшина*

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
idubova@mail.ru

В ходе предварительных лабораторных экспериментов сернокислотной обработки гипсосодержащего отхода аффинажного производства получен полуводный строительный гипс с содержанием основного вещества 95 % в количестве 70 % от массы сухого кека» и «марка не ниже Г-6». Технико-экономическая оценка технологии показала высокую эффективность процесса.

Ключевые слова: *комплексная переработка; кек аффинажного производства; гипсосодержащий отход; сернокислотная обработка; полуводный строительный гипс; марка Г-6; технико-экономическая оценка; товарные продукты*

COMPREHENSIVE PROCESSING OF REFINING FILTER CAKE INTO COMMERCIAL PRODUCTS

B.P. Kulikov, I.V. Dubova, N.V. Vasyunina, A.S. Samoylo, T.R. Gilmanshina*

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
idubova@mail.ru

During preliminary laboratory experiments on the sulfuric acid treatment of gypsum-bearing waste from precious metal refining, a building gypsum hemihydrate was produced with a main component content of 95%, yielding 70% of the dry cake mass, and achieving a strength grade of at least G-6. A techno-economic assessment of the technology has demonstrated the high efficiency of the process.

Keywords: *complex processing; refinery cake; gypsum-containing waste; sulfuric acid treatment; hemihydrate construction gypsum; grade G-6; feasibility study; commercial products*

Введение

В технологиях переработки сырья, содержащего драгоценные металлы, образуются стоки с высоким содержанием солей. Переработка солевых стоков включает нейтрализацию (известкование) и отгонку аммиака. Аммиак возвращают в производственный процесс, а суспензию направляют на отстаивание и фильтрацию с получением отвального кека и промстоков. Полученные кеки по составу можно отнести к гипсосодержащим отходам.

Исследования показывают, что начальным этапом переработки гипсосодержащих металлургических кеков является удаление растворимых хлоридов натрия и калия, которые негативно влияют на сроки схватывания и итоговую прочность строительного гипса. Водная репульпация отходов с последующей фильтрацией позволяет снизить содержание растворимых солей без значительных потерь сульфата кальция [1]. Для удаления соединений железа, магния и кальция из кека наиболее перспективным гидрометаллургическим методом является кислотная обработка. Использование соляной кислоты (HCl) приводит к высокой коррозии оборудования и образованию токсичных хлоридных стоков, требующих сложной и дорогой нейтрализации [2]. Сернокислотная обработка (H_2SO_4) признана в международной практике более безопасной и технологичной, она не только переводит примеси Fe и Mg в хорошо растворимые сульфаты, но и дополнительно связывает свободный оксид кальция в целевой продукт – двуводный гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [3]. Концентрация серной кислоты, при которой обеспечивается высокая скорость реакции без сильного загущения пульпы, составляет 15–60% [4]. Кислые фильтраты после отделения очищенного гипса, содержащие сульфаты железа и магния, подвергают нейтрализации с использованием известкового молока ($Ca(OH)_2$). Это позволяет приблизить процесс к безотходному: осадить тяжелые металлы в виде нетоксичных гидроксидов и дополнительно выделить гипс [5]. Последующая дегидратация очищенного двуводного гипса (сушка или автоклавная обработка) позволяет получить высокомарочные вяжущие (марки прочности Г-5 – Г-7 и выше) [6].

Стоит отметить, что большинство существующих исследований по рециклингу гипсосодержащих отходов фокусируется на переработке фосфогипса или гипсовых отходов ТЭЦ. Переработка кека аффинажного производства цветных металлов с высоким содержанием гипса является малоизученной областью.

Целью данной работы является разработка технологии комплексной переработки кека аффинажного производства с получением полуводного гипса, соответствующего 1-му сорту по ГОСТ 4013–2019 и марке не ниже Г-6 по ГОСТ 125–79 и других товарных продуктов.

Материалы и методы

В работе использовали кек, образующийся при обезвреживании промышленных стоков аффинажного производства.

Первоначально кек репульпировали водой для отделения растворимого хлорида натрия. Полученный раствор выпаривали для выделения хлорида натрия. После очистки от NaCl кек обрабатывали раствором серной кислоты с концентрацией 20 – 60 % в течение 20-60 мин., температуру смеси изменяли в пределах 20÷60°С.

Продукты сернокислотной обработки кека репульпировали водой для отделения водорастворимых сульфатов магния и железа от двуводного гипса. Полученную суспензию фильтровали с выделением осадка двуводного гипса, который в последующем дегидратировали. Состав осадков определяли рентгенофазовым анализом (XRD, дифрактометр CuKα, полнопрофильная обработка по методу Ритвельда) и рентгеноспектральным анализом [7,8].

Результаты и обсуждения

Отработка сернокислотной технологии переработки гипсосодержащего кека проводилась в лабораториях ИЦМ ФГАОУ ВО СФУ. Экспериментальные данные и фазовый состав исходного сырья (табл. 1) получены на основе реальных промышленных образцов кека, образующегося при обезвреживании стоков аффинажного производства.

Таблица 1.

Фазовый состав кека аффинажного производства, % масс.

Наименование минерала	Формула	Содержание фазы, % масс.
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	73,7
Галит	NaCl	8,94
Пироаурит	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	1,90
Магнезитовый кальцит	$(Mg_{0,03}Ca_{0,97})(CO_3)$	9,13
Акерманит	$Ca_2MgSi_2O_7$	2,48
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	3,76

Результаты РФА показали, что основу фазового состава кека аффинажного производства составляет двуводный гипс с примесями хлорида натрия и кислородных соединений кальция, железа, магния и кремния. Поскольку основу кека составляет двуводный сульфат кальция, предлагается организовать переработку кека с получением товарного полуводного гипса. Для отделения примесей от сульфата кальция и перевода оксида и карбоната кальция в сульфат предложена технологическая схема получения гипса, основанная на сернокислотной обработке кека (рис.1).

Хлорид натрия хорошо растворим в воде. После очистки репульпацией водой от NaCl кек обрабатывали раствором серной кислоты. Определено, что при концентрации серной кислоты менее 20 % увеличивается продолжительность обработки кека. При концентрации H_2SO_4 более 60 % снижается объем кислоты, что приводит к получению густой смеси кека и H_2SO_4.

Расход серной кислоты на обработку кека брали с избытком 5÷15 % от стехиометрически необходимого. При избытке H_2SO_4 менее 5 % появляется риск неполного перевода оксидных соединений железа, магния и кальция в сульфаты. Избыток

H_2SO_4 более 15 % приводит к излишнему расходу серной кислоты и известьсодержащего реагента для её нейтрализации.

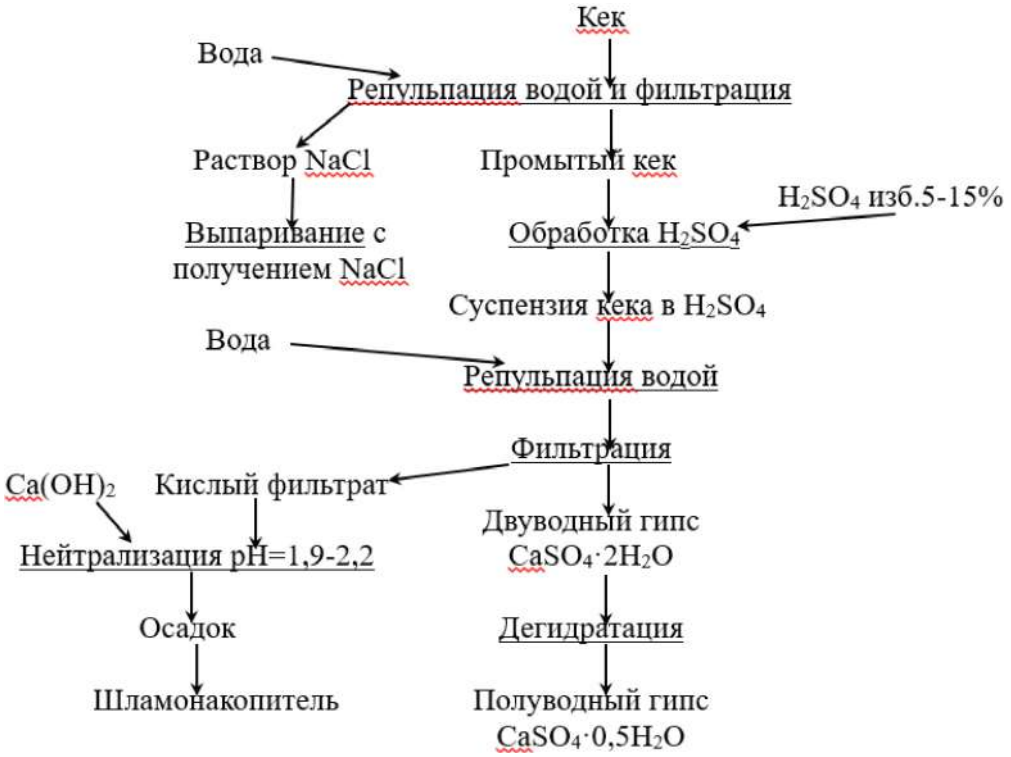


Рис. 1. Технологическая схема получения строительного гипса из кека аффинажного производства

При обработке кека серной кислотой происходят следующие взаимодействия:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2SO_4 = CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + MgSO_4 + 2CO_2 \quad (1)$$

$$Ca_2MgSi_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + MgSO_4 + 2SiO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O + 9H_2SO_4 = 6MgSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + CO_2 + 21H_2O \quad (3)$$

Сернокислотная обработка кека позволила одновременно перевести в водорастворимую форму примеси железа и магния, а также получить дополнительное количество двуводного гипса из примесей за счет перевода CaO, содержащегося в доломите и акерманите, в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Кислый фильтрат после отделения осадка гипса нейтрализовали известью.

При этом избыточная серная кислота связывалась в гипс, выпадающий в осадок:

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O \quad (4)$$

Сульфаты железа и магния переходили в нерастворимый осадок:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 3CaSO_4\downarrow + 2Fe(OH)_3\downarrow \quad (5)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4\downarrow + Mg(OH)_2\downarrow \quad (6)$$

Образующийся осадок не содержит токсичных и растворимых в воде соединений, является отходом и может утилизироваться на шламохранилище.

Далее двуводный гипс сушили и переводили в полугидрат сульфата кальция для получения рядового строительного гипса или высокомарочного гипса.

Также возможно перед сернокислотной обработкой кека проводить его промывку с переводом в раствор хлорида натрия с последующим выпариванием раствора и получением товарной соли хлорида натрия.

Заключение

Сернокислотная обработка кека позволила одновременно перевести в водорастворимую форму примеси железа и магния, а также получить дополнительное количество двуводного гипса из примесей за счет перевода CaO, содержащегося в доломите и акерманите, в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Кислый фильтрат после отделения осадка гипса нейтрализовали известью. Дегидратацию двуводного гипса с переводом последнего в полугидрат сульфата кальция можно проводить любой из известных технологий (сушка, автоклавная обработка и т. д.) с получением строительного гипса или высокомарочного гипса.

Полученный гипс относится к 1-му сорту по содержанию основного вещества $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – более 95 % (ГОСТ 4013–2019). Благодаря этому получаемый полуводный гипс имеет марку не ниже Г-6 (ГОСТ 125-79).

Список литературы

1. Rivero A. J., Sathre R., Navarro J. G. Life cycle energy and material flow implications of gypsum plasterboard recycling in the European Union. Resources, Conservation and Recycling. 2016. 108: 171-181.
2. Castro-Díaz M. et al. Valorization of acid leaching post-consumer gypsum purification wastewater. Sustainability. 2024. 16 (1): 425.
3. Guan Q. et al. The impurity removal and comprehensive utilization of phosphogypsum: a review. Materials. 2024. 17(9): 2067.
4. Murali G., Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials. Journal of Materials Research and Technology. 2023. 25: 960-987.
5. Sotiriadis K. et al. Self-cleaning ability of gypsum-cement-pozzolan binders based on thermally processed red gypsum waste of titanium oxide manufacture. Journal of Building Engineering. 2024. 87:109009.
6. Kamarou M. et al. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. 100: 324-332.
7. Yakimov P.S. Dubinin A.N. Zaloga O.E. Piksina Ya.I. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis. J. Struct. Chem. 2011. 2: 319–325. DOI:10.1134/S0022476611020119.
8. The Powder Diffraction File: a quality materials charcterization database. 2019. V. 34. N 4. P. 352-360. DOI: 10.1017/S0885715619000812.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДМ В РАСТВОР ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПОДАЧИ КИСЛОТ И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

К.Л. Тимофеев[1,2], Р.С. Воинков[1,2], Я.Д. Зелях[1], П.А. Клишина[1]*

[1]АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия
[2]НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», Верхняя Пышма, Россия
P.Troshina@uralcopper.com

В работе исследовано влияние последовательности подачи реагентов на состав газовой фазы при царсководочном растворении золотосодержащего материала. Проведены лабораторные испытания трёх вариантов загрузки соляной кислоты, азотной кислоты и коллективного цементата производства золота с определением концентраций HCl, NO и NO_2 в газовой фазе. Установлено, что наиболее эффективной является последовательность HCl–материал–HNO_3. Средние концентрации HCl, NO и NO_2 при данном режиме составили 2, 1984 и 433 мг/м^3, соответственно, а извлечение контролируемых компонентов в раствор превысило 99 %. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процесса переработки золотосодержащего сырья и снижения нагрузки на систему газоочистки.

Ключевые слова: *царсководочное растворение; газовыделение; оксиды азота; золотосодержащее сырьё; последовательность подачи реагентов*

COMPARATIVE EVALUATION OF GAS-PHASE COMPOSITION AND DM EXTRACTION INTO SOLUTION UNDER DIFFERENT SEQUENCES OF ACID AND GOLD-CONTAINING MATERIAL FEEDING

K.L. Timofeev[1,2], R.S. Voinkov[1,2], Ya.D. Zelyakh[1], P.A. Klishina[1]*

[1]Uralelectromed JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia
[2]UGMK Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia
P.Troshina@uralcopper.com

The effect of reagent addition sequence on the gas-phase composition during aqua regia leaching of a gold-bearing material was investigated. Laboratory experiments were conducted for three different addition sequences of hydrochloric acid, nitric acid, and a collective cementate from gold production, with the concentrations of HCl, NO, and NO_2 in the gas phase being determined. The HCl–material–HNO_3 sequence was found to be the most effective. Under these conditions, the average concentrations of HCl, NO, and NO_2 were 2, 1,984, and 433 mg/m^3, respectively, while the extraction of the monitored

components into solution exceeded 99 %. The results obtained can be used to optimize the processing of gold-bearing materials and reduce the load on the gas-cleaning system.

Keywords: *aqua regia leaching; gas evolution; nitrogen oxides; gold-bearing raw materials; reagent addition sequence*

Введение

Гидрометаллургические процессы широко применяются при переработке сырья и промышленных продуктов цветной металлургии благодаря возможности селективного извлечения ценных компонентов при сравнительно умеренных температурах проведения операций [1-3]. В металлургии драгоценных металлов одним из распространённых реагентов является смесь концентрированных соляной и азотной кислот, традиционно называемая царской водкой, поскольку совместное действие азотной кислоты как окислителя и соляной кислоты как источника хлорид-ионов обеспечивает перевод золота и металлов платиновой группы в раствор в виде устойчивых хлоридных комплексов [4, 5]. Взаимодействие HCl и HNO_3 сопровождается образованием химически активных соединений, включая нитрозилхлорид, хлор и оксиды азота по реакциям (1-3).

$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 2H_2O \quad (1)$$

$$2NOCl \rightarrow Cl_2 + 2NO \quad (2)$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (3)$$

На АО «Уралэлектромедь» переработка золотосодержащих материалов осуществляется по гидрохимической схеме, включающей царсководочное растворение и последующее селективное выделение драгоценных металлов. Процесс ведут при нагревании, что способствует интенсификации растворения, но одновременно сопровождается переходом в газовую фазу оксидов азота NO и NO_2 (NO_x) и хлороводорода (HCl). Оксиды азота негативно воздействуют на органы дыхания и участвуют в образовании фотохимического смога [6], а их гетерогенные превращения могут изменять состав воздуха помещений и способствовать образованию вторичных загрязняющих веществ [7]. Под действием солнечного света (особенно ультрафиолетового диапазона) запускается цепочка реакций. Например, ультрафиолетовое излучение расщепляет молекулу диоксида азота (NO_2) на оксид азота (NO) и атом кислорода (O). Этот атомарный кислород затем соединяется с молекулярным кислородом (O_2), образуя озон (O_3), что негативно сказывается на здоровье людей и состоянии окружающей среды. Поэтому снижение интенсивности газовыделения и нагрузки на систему газоочистки является актуальной задачей при совершенствовании технологии царсководочного растворения. Одним из возможных факторов, влияющих на характер газовыделения при царсководочном

растворении, может являться последовательность подачи реагентов и исходного материала. В связи с этим представляет интерес оценить состав газовой фазы при различной последовательности подачи HCl, HNO_3 и золотосодержащего материала.

Цель работы – сравнительная оценка состава газовой фазы и эффективности царсководочного растворения золотосодержащего промпродукта при трёх последовательностях подачи компонентов: HNO_3–материал–HCl, HCl–материал–HNO_3 и HCl–HNO_3–материал.

Объект и методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран золотосодержащий промпродукт – коллективный цементат производства золота (ЦПЗ). Химический состав представлен в табл. 1

Таблица 1.

Химический состав ЦПЗ, %

Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te	Fe	Прочие
21	6	26	10	7	18	2	2	1	7

Для оценки влияния порядка подачи компонентов на состав газовой фазы проведены три лабораторных опыта, различавшихся последовательностью введения соляной кислоты, азотной кислоты и ЦПЗ: HNO_3–ЦПЗ–HCl, HCl–ЦПЗ–HNO_3 и HCl–HNO_3–ЦПЗ.

Во всех опытах использовали 100 г ЦПЗ, 500 $см^3$ соляной кислоты и 125 $см^3$ азотной кислоты. Скорость перемешивания составляла 250 об/мин. Продолжительность дозирования последнего компонента составляла 1 ч, после чего пульпу перемешивали ещё в течение 1 ч. В первых двух опытах ЦПЗ загружали соответственно в HNO_3 или HCl, смесь нагревали до 60 °С, затем постепенно вводили вторую кислоту с повышением температуры до 95 °С. В опыте HCl–HNO_3–ЦПЗ соляную кислоту нагревали до 60 °С, добавляли HNO_3, после чего постепенно загружали ЦПЗ, повышая температуру до 95 °С.

В каждом опыте выполняли шесть измерений состава газовой фазы через равные интервалы дозирования: после введения каждых 84 $см^3$ HCl, 21 $см^3$ HNO_3 или 16,7 г ЦПЗ. Инструментально определяли концентрации HCl, NO и NO_2.

Результаты и их обсуждение

Последовательность HNO_3 – материал – HCl

Результаты измерений состава газовой фазы приведены в табл. 2.

В первые два замера подачи HCl были получены наиболее высокие концентрации NO – 3285-4112 $мг/м^3$. Одновременно в четырёх первых точках содержание NO_2

находилось на уровне верхнего предела измерения, а концентрация HCl составляла 160 мг/м^3. По мере введения кислоты концентрации газообразных компонентов снижались.

Таблица 2.

Состав газовой фазы при последовательности HNO_3 – материал – HCl

Гидрохлорид, мг/м^3	Азота оксид, мг/м^3	Азота диоксид, мг/м^3
160	4112	1200
160	3952	1200
160	3285	1200
160	2300	1200
140	1193	554
89	623	258

Средневзвешенные значения составили, мг/м^3: HCl – 145; NO – 2577; NO_2 – 935.

Извлечение Au, Pt, Pd, Rh, Cu, Te и Fe в продуктивный раствор превышало 99 %.

Последовательность загрузки: HCl – материал – HNO_3

Результаты измерений состава газовой фазы приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Состав газовой фазы при последовательности HCl – материал – HNO_3

Гидрохлорид, мг/м^3	Азота оксид, мг/м^3	Азота диоксид, мг/м^3
2	1300	110
2	3428	945
2	1944	389
2	1829	417
2	1800	390
2	1600	345

При подаче HNO_3 в пульпу, состоящую из HCl и ЦПЗ, концентрация хлороводорода во всех точках составляла 2 мг/м^3. Содержание NO изменялось от 1300 до 3428 мг/м^3, а NO_2 – от 110 до 945 мг/м^3. При проведении опыта отмечено, что активное растворение и газовыделение протекали исключительно в момент дозирования азотной кислоты, поэтому интенсивность процесса можно регулировать скоростью её дозирования. Окислитель подавали небольшими порциями с обязательными паузами до визуального завершения реагирования. В начале процесса реакция носила бурный характер с резким вспениванием, тогда как к концу дозирования визуальные признаки химического взаимодействия практически отсутствовали. Тем не менее, даже при отсутствии видимой реакции на финальных стадиях, прибор фиксировал существенные концентрации NO_x.

Средневзвешенные значения выбросов составили, мг/м^3: HCl – 2; NO – 1984; NO_2 – 433.

Извлечение Au, Pt, Pd, Cu, Te и Fe в раствор превышало 99 %.

Последовательность загрузки HCl – HNO_3 – материал

Результаты измерений состава газовой фазы приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Состав газовой фазы при последовательности HCl – HNO_3 – материал

Гидрохлорид, мг/м³	Азота оксид, мг/м³	Азота диоксид, мг/м³
160	0	1200
160	3	1200
160	2	1200
160	0	1200
160	0	1200
160	0	1200

При последовательности HCl–HNO_3–ЦПЗ концентрация HCl во всех точках составляла 160 мг/м³. При этом содержание NO находится на уровне 0-3 мг/м³, тогда как концентрация NO_2 во всех шести точках находится на уровне верхнего предела измерения. Таким образом, газовая фаза характеризуется преобладанием NO_2 над NO и устойчиво высоким содержанием HCl.

Средневзвешенные значения составили, мг/м³: HCl – 160; NO – 1; NO_2 – 1200.

В данном опыте отмечено снижение извлечения ряда компонентов, %: Au – до 51,5; Pt – 84,9; Pd – 81,0; Rh – 83,0; Te – 89,3, Cu – 99,7; Fe – 96,9.

Сравнительная оценка исследованных режимов

Очистку газовой фазы от оксидов азота осуществляют методами мокрой абсорбции, эффективность которых зависит не только от суммарной концентрации NO_x, но и от соотношения NO и NO_2. При одновременном присутствии этих компонентов возможно образование промежуточного триоксида диазота по реакции (4), последующая гидратация которого способствует переходу оксидов азота в жидкую фазу [8, 9].

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3 \qquad (4)$$

При значительном избытке NO_2 образование N_2O_3 ограничивается недостатком NO, вследствие чего механизм совместного поглощения NO и NO_2 реализуется в меньшей степени. Одновременно возрастает роль димеризации NO_2 с образованием N_2O_4. Таким образом, предварительное смешение HCl и HNO_3 с последующей загрузкой ЦПЗ формирует менее благоприятный для мокрой газоочистки состав газовой фазы, характеризующийся высокой концентрацией NO_2, повышенным содержанием HCl и практически полным отсутствием NO, что графически представлено на рис. 1.

В режимах, сопровождающихся избытком NO, его содержание потенциально может быть скорректировано частичным окислением кислородом воздуха до

NO_2, что позволит приблизить соотношение NO и NO_2 к условиям их совместной абсорбции. Сопоставление результатов трёх опытов (рис. 1) показывает, что наиболее приемлемое сочетание показателей получено при последовательности HCl–ЦПЗ–HNO_3.

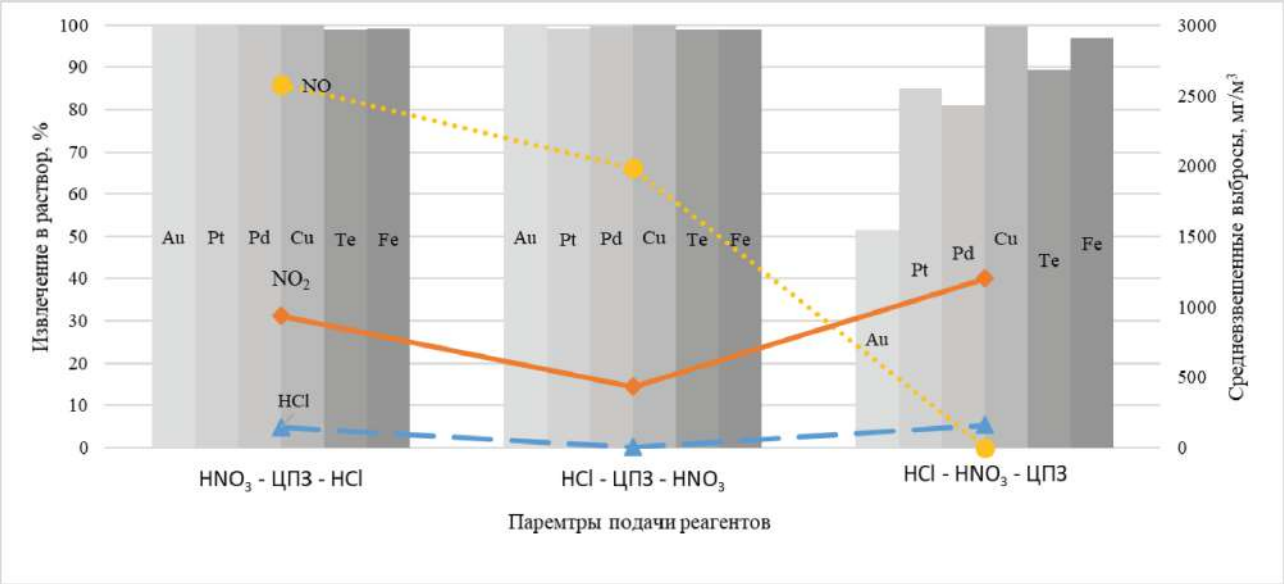


Рис. 1. Влияние последовательности подачи реагентов на извлечение компонентов в раствор и средние концентрации HCl, NO и NO_2 в газовой фазе

Выводы

В условиях проведённых опытов установлено, что последовательность подачи HCl, HNO_3 и ЦПЗ влияет на интенсивность процесса и состав газовой фазы. Наиболее приемлемые показатели получены при последовательности HCl–ЦПЗ–HNO_3. Средневзвешенные концентрации HCl, NO и NO_2 составили 2, 1984 и 433 мг/м^3, соответственно, а извлечение Au, Pt, Pd, Cu, Se, Te и Fe в раствор превысило 99%. Предварительное смешение HCl и HNO_3 с последующей загрузкой ЦПЗ сопровождалось высокими концентрациями HCl и NO_2 – 160 и не менее 1200 мг/м^3 соответственно, а также снижением извлечения Au, Pt, Pd, Se и Te. Данный режим не обеспечивает приемлемого сочетания показателей образования оксидов азота и гидрохлорида, а также полноты растворения компонентов.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение состава газовой фазы при непрерывном дозировании HNO_3 с целью определения оптимальной скорости подачи окислителя.

Список литературы

1. Hao J., Wang X., Wang Y., Guo F. Optimizing the leaching parameters studying the kinetics of copper recovery from waste printed circuit boards // ACS Omega. 2022. Vol. 7 Iss. 4. P. 3689-3699. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06173.

2. Rene E.R., Sethurajan M., Ponnusamy V.K., Kumar G., Bao Dung T.N., Brindhadevi K., Pugazhenghi A. Electronic waste generation, recycling and resource recovery: technological perspectives and trends // Journal of hazardous materials. 2021. Vol. 416. 125664. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125664.
3. Akcil A., Erust C., Gahan C.S., Ozgun M., Sahin M., Tuncuk A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review // waste management. 2015. Vol. 45. P. 258-271. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017.
4. Лебедь А.Б. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / А.Б. Лебедь, Г.И. Мальцев, С.В. Мамяченков. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 160 с.
5. Краткий справочник химика / сост. В. И. Перельман. – 5-е изд., стер. – Москва: Госхимиздат, 1956.
6. Ekins P., Gupta J., Boileau P. Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People/ Cambridge. 2019. P. 745.
7. Gandolfo A. Incidence de la chimie hétérogène des oxydes d'azote sur la qualité des atmosphères intérieures : impacts des nanoparticules de TiO_2 dans les peintures: Thèse de doctorat. Chimie de l'Environnement/ Adrien Gandolfo. – France, 2018. – P. 296. https://doi.org/10.70675/52d1266azda4fz49cdz8f92za0eff47a877e.
8. Komiyama H., Inoue H. Absorption of nitrogen oxides into water // Chemical Engineering Science. 1980. Vol. 35. P. 154-161. https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80082-0
9. Aoki M., Tanaka H., Komiyama H., Inoue H. Simultaneous absorption of NO and NO_2 into alkaline solutions // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1982. Vol. 15, No. 5. P. 362-367.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОГАРКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА СЕРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОЙ РУДЫ

А.В. Хасанов, И.В. Фоменко

Nietz Technologies, Санкт-Петербург, Россия

Khasanov-a@gidrometall.ru

В работе представлены результаты лабораторных исследований гидрометаллургической обработки огарка окислительного обжига упорной золотосодержащей руды с использованием диоксида серы (SO_2) для доизвлечения золота. Установлено, что обработка позволяет повысить долю цианируемого золота на 5 % и более по сравнению с базовым цианированием огарка окислительного обжига. В работе определены оптимальные параметры гидрометаллургической обработки. Показана прямая корреляция между извлечением золота и степенью перехода в раствор мышьяка и железа, что указывает на растворение скородита и оксидов железа – основных носителей не недоступного цианированию золота в огарке. Предложен способ использования отходящих газов обжига как источника SO_2, что обеспечивает экологический и экономический эффекты. Результаты открывают перспективы для промышленного применения технологии на упорных мышьяксодержащих рудах и концентратах.

Ключевые слова: *гидрометаллургическая обработка; огарок окислительного обжига; упорная золотосодержащая руда; диоксид серы (SO_2); извлечение золота; цианирование; скородит; мышьяксодержащие руды*

HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF OXIDATION ROASTING RESIDUES USING SULFUR DIOXIDE TO IMPROVE GOLD RECOVERY FROM REFRACTORY ORE

A.V. Khasanov, I.V. Fomenko

Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia

Khasanov-a@gidrometall.ru

The paper presents the results of laboratory studies on hydrometallurgical treatment of calcine from oxidative roasting of refractory gold-bearing ore using sulfur dioxide (SO_2) to recover residual gold. It was found that the treatment increases the share of cyanidable gold by 5 % or more compared to baseline cyanidation of the calcine. The optimal parameters of the hydrometallurgical treatment were determined. A direct correlation was shown between gold recovery and the degree of arsenic and iron dissolution into the solution, indicating the decomposition of scorodite and iron oxides – the

main carriers of gold unavailable for cyanidation. A method for utilizing roasting off-gases as a SO_2 source is proposed, offering both environmental and economic benefits. The results open prospects for industrial implementation of the technology for refractory arsenic-bearing ores and concentrates.

Keywords: *hydrometallurgical treatment; oxidative roasting calcine; refractory gold ore; sulfur dioxide (SO_2); gold recovery; cyanidation; scorodite; arsenic-bearing ores*

Введение

Переработка упорных золотосодержащих руд, характеризующихся тонкой вкрапленностью золота в сульфидные минералы (пирит, арсенопирит) и наличием такого природного компонента, как органический углерод, требует применения предварительных методов окисления [1, 2, 3]. Среди них окислительный обжиг остаётся одним из наиболее технологически отработанных и экономически доступных способов, особенно для руд с высоким содержанием сульфидной серы [3]. Однако при обжиге образуются значительные объёмы газов, содержащих диоксид серы (SO_2), улавливание и нейтрализация которых сопряжены с высокими капитальными и эксплуатационными затратами [3, 7, 11]. Кроме того, как показывает практика, окислительный обжиг не позволяет достигнуть максимальных извлечений золота из материала, в сравнении с автоклавной технологией переработки, стабильно дающей более высокое извлечение. Основными причинами являются: образование плотных оксидных плёнок (гематит, магнетит), инкапсулирующих золото; наличие арсенатов железа (скородит), с которыми золото ассоциировано; спекание частиц и образование труднорастворимых сульфатных покрытий [4–10].

Перспективным направлением является использование собственного диоксида серы, выделяющегося при обжиге, в качестве реагента для гидрометаллургической обработки огарка. Восстановительные свойства SO_2 позволяют растворять оксиды и арсенаты железа, высвобождая тонкодисперсное золото для последующего цианирования. Данный подход позволяет не только повысить извлечение драгоценного металла, но и снизить экологическую нагрузку за счёт утилизации вредных газов непосредственно на переделе.

Материалы и методы

Объектом исследования служила проба сульфидной золотосодержащей руды с содержанием золота 3,36 г/т, мышьяка 0,94 %, общей серы 1,79 %, железа 2,97 %, общего углерода 0,62 % (основная часть – карбонаты). Исходную руду измельчали до крупности 90 % класса –71 мкм. Общее содержание карбонатных минералов составляет 4,76 %, кварца – 46,73 %, слюды – 24,89 %, полевых шпатов – 5,26 %, пирита – 2,10 %, арсенопирита – 1,26 %, скородита –1,11 %. Упорность данной

пробы руды связана с тесной ассоциацией золота со скородитом и пленками на уровне 10 %.

Обжиг проводили в лабораторной вращающейся трубчатой печи с косвенным нагревом (кварцевый реактор, расход воздуха до 1 л/мин, загрузка ~100 г). Температура варьировалась в диапазоне 450–700 °C, продолжительность – 30 мин.

Для гидрометаллургической обработки огарок репульпировали дистиллированной водой до Ж:Т = 4:1. В пульпу барботировали газообразный SO_2, генерируемый по реакции:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4(конц.) \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow,$$

с контролем расхода ротаметром. Исследовали влияние следующих факторов: температура пульпы (25, 60, 90 °C), продолжительность обработки (30, 60, 90 мин), добавка серной кислоты (0, 10, 50, 100 г/л), концентрация SO_2 в газовой смеси (100 %, 50 % и 10 % об. в смеси с воздухом).

После обработки пульпу фильтровали, кек промывали, сушили и подвергали стандартному сорбционному цианированию в течение 24 ч при комнатной температуре с поддержанием pH 10,5–11,0 и концентрации KCN 2 г/л в жидкой фазе, содержании твёрдого 30–35 %. Извлечение золота рассчитывали по данным пробирного анализа хвостов. Твёрдые остатки анализировали на Au, As, Fe, $S_{общ}$, $S(SO_4^{2-})$, $C_{общ}$; растворы – на As, Fe, S, H_2SO_4. По результатам рассчитывали извлечение золота и степени перехода компонентов в раствор.

Результаты и их обсуждение

Окислительный обжиг

В ходе экспериментов по окислительному обжигу руды было изучено влияние температуры обжига в диапазоне 450–700 °C. Установлено, что максимальное извлечение золота при цианировании огарков (82,0 %) достигается при температуре 550 °C (рисунок 1). При температуре обжига 450 °C доля цианируемого золота не превышает 75,5 %, что связано с неполным окислением сульфидной серы (степень окисления 89 %).

Повышение температуры до 650 °C не даёт значимого прироста доли цианируемого золота (80,5 %), а при 700 °C наблюдается резкое снижение до 67,2 %, что объясняется образованием вторичных фаз (сульфатов кальция и магния, арсенатов) и спеканием материала. Степень удаления мышьяка достигает максимума (54 %) также при 550 °C; при 700 °C она снижается до 40 % из-за связывания мышьяка в арсенаты кальция и железа (рисунок 2).

Результаты диагностического выщелачивания исходной руды и пробы огарка после окислительного обжига представлены в таблице ниже.

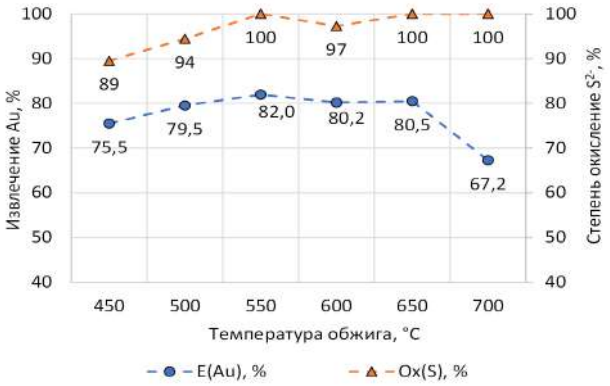


Рис. 1. Зависимость извлечения золота и степени окисления сульфидной серы от температуры обжига

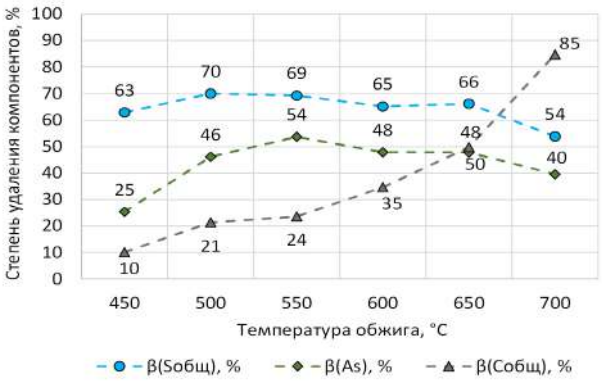


Рис. 2. Зависимость степени удаления компонентов от температуры обжига

Таблица 1.

Результаты диагностического выщелачивания исходной руды и её огарка после окислительного обжига

Материал		Содержание, %	
Форма нахождения Au	Операция	Исходная руды	Огарок
Свободное	Прямое цианирование	43,1	82,3
Приуроченность к окисленным минералам (ассоциация с пленками и скородитом)	Обработка NaOH	10,0	6,9
Приуроченность к окисленным минералам (ассоциация с оксидами, гидроксидами железа, карбонатами)	Обработка HCl	0,3	8,4
Приуроченность к сульфидным минералам	Обработка HNO_3	44,8	0,9
Приуроченность к породообразующим минералам	-	1,7	1,5

По результатам диагностического выщелачивания исходной руды было показано, что при обработке концентрированной соляной кислотой и щелочью получаются схожие результаты. В исходной руде 10,3 % золота ассоциировано с окисленными минералами. По результатам диагностического выщелачивания огарка видно, что 6,9 % золота предположительно осталось в ассоциации со скородитом и пленками. Обработка концентрированной соляной кислотой позволила вскрыть ещё 8,4 % золота. Данное золото ассоциировано с окисленными минералами (оксидами и гидроксидами железа), предположительно образовавшимися в процессе обжига.

Обработка концентрированной азотной кислотой позволила довскрыть только 0,9 % золота, связанного с сульфидными минералами. Сопоставление полученных результатов показывает, что окислительный обжиг руды позволяет вскрыть практически всё золото, находящееся в сульфидных минералах, при этом около 15 % золота остается в окисленных минералах.

Обращают на себя внимание именно те фазы, в которых золото ассоциировано с пленками и скородитом. Окислительный обжиг не позволяет полностью извлечь золото из них, поэтому и было принято решение об опробовании гидрометаллургической обработки, предложенной в данном разделе.

На основе полученных данных для изучения влияния гидрометаллургической обработки был наработан огарок в следующих параметрах окислительного обжига: 550 °С, 30 мин, воздух 1 л/мин.

Гидрометаллургическая обработка

В серии экспериментов установлено, что обработка огарка диоксидом серы во всех исследованных режимах приводит к повышению доли цианируемого золота по сравнению с базовым цианированием огарка окислительного обжига. Прирост составил от 4,9 до 11,3 % (в абсолютных процентах), что подтверждает принципиальную возможность использования SO_2 для доизвлечения золота из огарка. Основные выводы:

1. Повышение температуры обработки с 25 °С до 60 °С способствовало увеличению доли цианируемого золота за счёт более полного растворения скородита, а также гидратов железа, содержащих золото. Однако дальнейшее повышение температуры до 90 °С не дало дополнительного эффекта из-за снижения растворимости диоксида серы.
2. Добавление серной кислоты также позволило увеличить долю цианируемого золота. При концентрации H_2SO_4 50 г/л извлечение золота достигло 93,3 %, при этом дальнейшее увеличение концентрации до 100 г/л не привело к значительному улучшению этого показателя.
3. Уменьшение продолжительности обработки с 60 до 30 минут приводит к уменьшению доли цианируемого золота.
4. Снижение концентрации диоксида серы в подаваемой газовой смеси привело к уменьшению доли цианируемого золота. При 50 % концентрации диоксида серы извлечение составило 88,9 %, а при 10 % – 86,9 %.

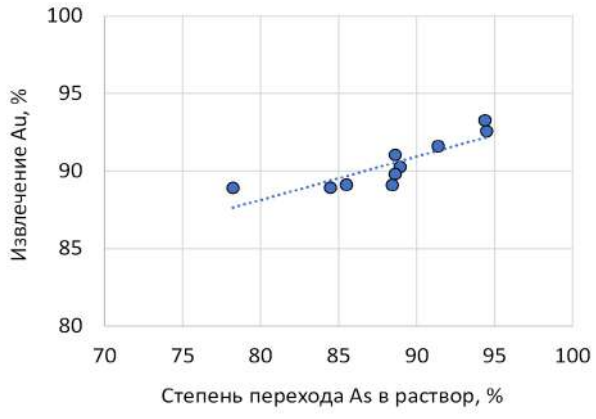


Рис. 3. Зависимость извлечения золота от степени перехода As в раствор при гидрометаллургической обработке огарка

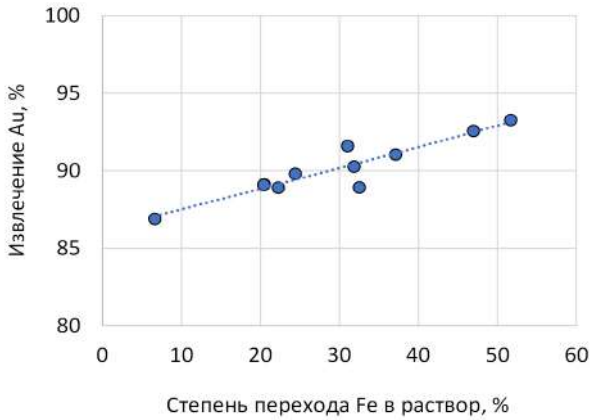


Рис. 4. Зависимость извлечения золота от степени перехода Fe в раствор при гидрометаллургической обработке огарка

Важной закономерностью является прямая корреляция между извлечением золота и степенью перехода в раствор мышьяка и железа (рисунки 3, 4). Чем больше

растворено арсенатных и железооксидных фаз, содержащих вкрапленное золото, тем выше последующее цианируемое извлечение. Это подтверждает гипотезу о том, что остаточное золото ассоциировано именно с этими вторичными продуктами обжига.

Заключение и перспективы

Проведённые исследования показывают возможность использования гидрометаллургической обработки огарка диоксидом серы для повышения доли цианируемого золота из упорной мышьяксодержащей руды.

Оптимальные параметры в лабораторном исследовании процесса (60 °С, 60 мин, 50 г/л H_2SO_4, высокая концентрация SO_2) позволили достичь сквозного извлечения 93,3 %, что на 11,3 % выше базового показателя. Технологическая ценность работы заключается в возможности использования собственного отходящего газа обжига в качестве источника SO_2, что решает одновременно две задачи: повышение извлечения золота и снижение экологической нагрузки от выбросов. Предлагаемый способ применим и при переработке золотосодержащих концентратов.

Список литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд (Том 1). Иркутск: Иргиредмет, 1999. 342 с.
2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд (Том 2). Иркутск: Иргиредмет, 1999. 342 с.
3. Adams M. Gold Ore Processing // Gold Ore Processing. 2-е изд. Elsevier Science, 2016. 1040 с.
4. Fernández, R.R., 2003, “Better temperature control of Newmont’s roasters increased gold recovery,” Minerals & Metallurgical Processing, Vol. 20, No.4, pp. 191-196
5. Fernández R.R., Collins A., Marczak E. Gold recovery from high-arsenic-containing ores at Newmont’s roasters // Minerals & Metallurgical Processing, 2010, Vol. 27, No.2, pp. 60–64.
6. Marsden J.O., House C.I. Pyrometallurgical Oxidation // The Chemistry of Gold Extraction, SME, 2006, pp. 205–224.
7. Will Friesinger “A fundamental investigation of the high temperature oxidation of gold ores that contain sulfides and carbonaceous materials. “, Materials Science, Chemistry., 2016
8. Grimsey, E.J., and Aylmore, M.G. “Mineralogical and Chemical Profile of a Gold Roaster.” World Gold. Vol. 91. 1991.
9. Chakraborti, N., and Lynch, D.C., 1983, “Thermodynamics of roasting arsenopyrite,” Metallurgical Transactions B, Vol. 14B, pp. 239-251
10. Paktunc, D., Kingston, D., Pratt, A., McMullen, J. “Distribution of Gold in Pyrite and in Products of its Transformation Resulting from Roasting of Refractory Gold Ore.” The Canadian Mineralogist, Vol. 44, 2006. 213-227.
11. Сенченко А.Е., Аксенов А.В., Рыбкин С.Г. Совершенствование технологии переработки упорных золотосодержащих концентратов с применением арсенатизирующего обжига

ВСКРЫТИЕ ЗОЛОТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

*Л.Б. Островская[3], Г.Н. Чурилов[1], В.И. Елесина[1], А.М. Жижаев[1,2]**

[1]КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН – обособленное подразделение
Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия
[2]КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН – обособленное подразделение
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
[3]Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
zhyzhaev@icct.ru

Данная работа направлена на разработку методов переработки отработанных углеродных сорбентов комбинированных процессов цианирования золотосодержащих материалов (CIP, CIL). Из-за большого количества минеральных компонентов прямое сжигание таких материалов нецелесообразно. Исследование структуры гранул показало, что поры отработанных сорбентов блокированы кальцитом, сформировавшемся внутри пор из портландита, вводимого для регулировки кислотности пульп цианирования. Исследованы методы предварительного кислотного разрушения карбонатной матрицы.

Ключевые слова: *вскрытие золота; отработанные углеродные сорбенты; цианирование; CIP; CIL; кальцитовая блокировка пор; кислотное разрушение; карбонатная матрица*

EXTRACTION OF GOLD FROM USED CARBON SORBENTS

L.*B. Ostrovskaya[3], G.N. Churilov[1], V.I. Elesina[1], A.M. Zhizhaev[1,2]**

[1]KSC SB RAS, FRC KSC SB RAS – an independent unit of the Institute of Physics
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]KSC SB RAS, FRC KSC SB RAS – an independent unit of the Institute
of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[3]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
zhyzhaev@icct.ru

This work is aimed at investigation methods for processing spent carbon sorbents from combined cyanidation processes of gold-bearing materials (CIP, CIL). Due to the large number of mineral components, direct combustion of such materials is impractical. A study of the granule structure showed that the pores of spent sorbents are blocked by calcite formed inside the pores from portlandite injected to regulate the acidity of the pulps in cyanidation technology. Methods of preliminary acid destruction of the carbonate matrix are investigated.

Keywords: *gold recovery; spent carbon sorbents; cyanidation; CIP; CIL; calcite pore blocking; acid destruction; carbonate matrix*

Введение

Извлечение золота из различных руд производится, главным образом, с использованием процесса цианирования с одновременным или последующим селективным рафинированием и концентрированием золота процессами ионного обмена или сорбцией [1]. Сепарация золота ведется на синтетических смолах или активированных углях в процессах CIP или CIL в противотоке пульпы или технологических растворов. Несмотря на активное использования синтетических ионообменных смол для сорбционного извлечения благородных металлов из промышленных растворов, в последнее время более широко применяют активированные угли в связи с дешевизной, разработкой эффективных методов регенерации и повторного использования углей [2]. Повторное использование углеродных материалов в сорбционном процессе возможно 2-4 раза, после чего необходима его регенерация (реактивация). Однако в процессе эксплуатации углеродные сорбенты после несколько циклов сорбции-десорбции-реактивации теряют свои характеристики и переходят в разряд «отработанных» [3]. Отработанные сорбенты всегда содержат некоторое количество «неснятого» золота (5–30 г/т), что при утилизации сорбентов ведет к выводу ценного металла из технологического цикла.

Утилизировать отработанные углеродные сорбенты прямым сжиганием с получением обогащенных по золоту зол (что априори считается одним из технологических преимуществ углеродных сорбентов) часто не представляется возможным в связи с доминирующей минеральной частью таких материалов. Предполагается, что частицы породообразующих минералов пульпы (слюды, плагиоклазы, кальцит, сульфидные минералы) налипают на поверхность частиц сорбента и проникают в крупные поры, затрудняя и частично блокируя доступ экстрагентов к углеродной матрице. В силу этого, содержание неизвлеченного золота в потерявших активность сорбентах может оказаться существенно превышающим остаточное после реэкстракции со свежего сорбента [3]. Кислотная обработка таких корок не позволяет полностью освободить поверхность активированного угля из-за, как считается установленным, инертности и кислотолабильности слагающих минералов. Целью настоящей работы является исследование состава и способов удаления минеральной составляющей отработанных углеродных сорбентов (ОУС) и вскрытие сорбированного золота.

Исследованиям подвергался образец ОУС, содержащий, г/т: Au – 60-100; Ag – 299, а также, %: Cu – 5,3; Fe – 4,43. Количественный рентгенофазовый анализ образца показал присутствие, масс%: кальцита ($CaCO_3$) – 94; тенорита (CuO) – 3; графита (C) – 3. Данный результат возникает из-за того, что нормировка по методу опорных интенсивностей (RIR) учитывает исключительно кристаллические компоненты, тогда как аморфная составляющая не входит в прямую количественную оценку.

Кроме того, высокая атомная масса и электронная плотность кальция обуславливают доминирование карбонатных рефлексов в дифракционной картине даже при частичном заполнении пор минеральными осадками. Поскольку большая часть активированного угля рентгеноаморфна, эта составляющая не учитывалась при анализе.

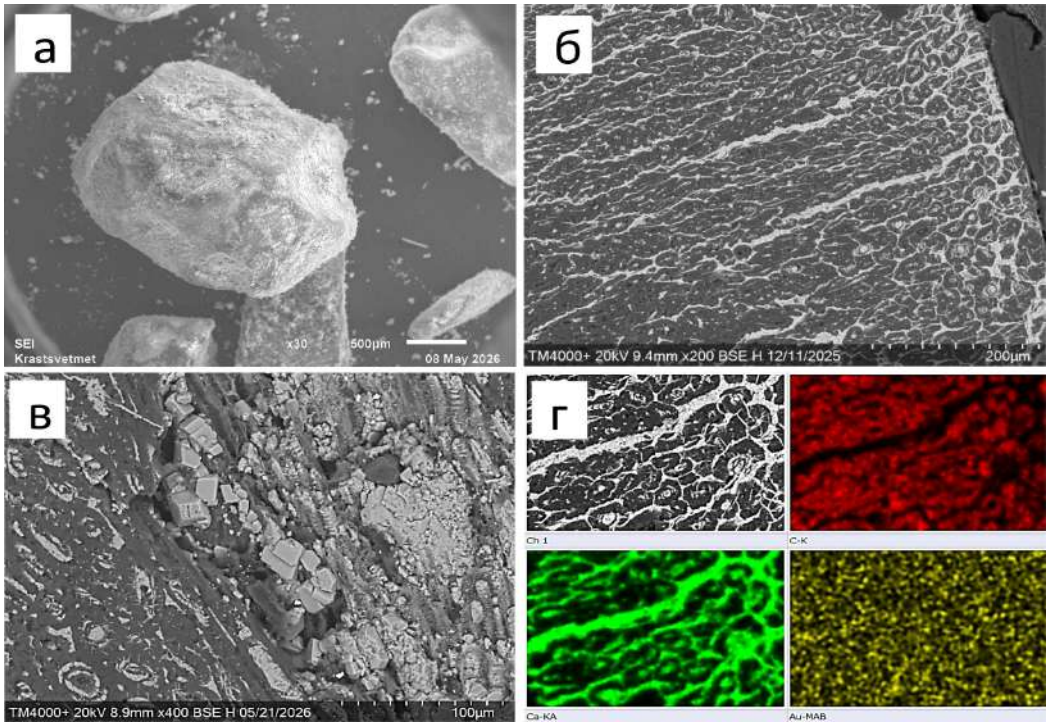


Рис. 1. СЭМ изображения гранул отработанных углеродных сорбентов. а – гранулы, покрытые минеральной коркой; б – срез гранулы, вскрыта пористая структура активированного угля (черное), блокированная минеральной фазой (белое); в – кристаллы кальцита, сформировавшиеся в крупных порах; г – результаты элементного картирования по поверхности среза гранулы, минеральная фаза ассоциирована с кальцием.

Тем не менее, содержание минеральной компоненты в образце значительна и для корректной визуализации морфологии поверхности, оценки распределения компонентов и состояния углеродной матрицы были привлечены методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Гранулы сорбента фиксировались в эпоксидной смоле Epofix. Поверхность шашки сошлифовывалась на шлифовально-полировальном станке TegraPol 15 (Struers). Изображения получены во вторичных (рис.1а) и обратно-отраженных электронах на сканирующих электронных микроскопах JEOL 6610 LV и Hitachi TM 4000 Plus.

На СЭМ изображениях отчётливо прослеживается гетерогенная структура поверхности материала с чередованием тёмных участков, соответствующих углеродной матрице, и светлых зон, обогащённых минеральными компонентами (рис.1а и б). Таким образом исследуемый материал представляет собой пористую углеродную матрицу, поровая структура которой в процессе эксплуатации была заблокирована вторичными карбонатными кальция (рис.1г) вплоть до самых мельчайших пор.

В отдельных случаях встречаются ограненные кристаллы кальцита кубической и ромбоэдрической сингонии размером до 10–30 мкм, сформировавшиеся непосредственно в порах (рис.1в). Привнесение таких кристаллов из минеральной части пульпы маловероятно. Источником кальцита скорее всего является портландит ($Ca(OH)_2$), вводимый в технологический процесс в виде известкового молока для регулировки кислотности пульп цианирования в процессах как CIP, так и CIL. Слаборастворимый портландит может проникнуть глубоко в поровую структуру активированного угля, где он взаимодействует с терминальными кислородсодержащими группами углерода образуя практически нерастворимый в этих условиях карбонат кальция. Таким образом падение эксплуатационных характеристик углеродных сорбентов в процессах цианирования может быть связано не с сокращением числа ионообменных или сорбционных центров, а большей частью с механической блокировкой доступа продуктивных растворов к поверхности угля.

Сжигание таких продуктов будет неэффективно ввиду минерального отягощения. В нашем случае потери при прокаливании составили 43,5%. Значительная часть тепловой энергии расходуется на нагрев и разложение балластных карбонатных и оксидных компонентов, не содержащих драгоценных металлов. Увеличивается объем огарка (золы), возможно образование тугоплавких кислотостойких силикатных фаз (аккерманит). Прямое озоление не обеспечивает разделения благородных и неблагородных металлов. Золото концентрируется в золе совместно с большим количеством меди (6,04%), железа (5,53%) и кальция (55,82%), что требует применения сложных схем аффинажа для их разделения.

Поскольку кальцит легко разрушается кислотами представляется целесообразным использовать кислотное выщелачивание для предварительной обработки материала перед термической или гидрометаллургической переработкой на золото. Анализ состава фильтратов выявил принципиальные различия в поведении карбонатной матрицы в разных кислотных средах. В системе на основе серной кислоты наблюдается снижение концентрации кальция в растворе с ростом температуры, что обусловлено обратной растворимостью сульфата кальция: образующийся малорастворимый гипс ($CaSO_4$) выпадает в осадок, пассивируя поверхность частиц и лимитируя глубину разрушения матрицы. Сокращения минеральной компоненты при этом не происходит. Использование соляной кислоты обеспечивает интенсивное и полное выщелачивание кальция благодаря высокой растворимости хлорида кальция $CaCl_2$. Концентрация Ca^{2+} в растворе достигает 11440 мг/л, что свидетельствует о глубокой деминерализации сырья. Эффективное удаление балластного кальция приводит к значительному сокращению массы твердой фазы, вследствие чего происходит пропорциональное концентрирование благородных металлов:

Содержание золота в обогащенном остатке возрастает, создавая благоприятные условия для последующего селективного аффинажа.

Проведённые исследования подтвердили высокую селективность кислотной обработки отработанного углеродного материала: неблагородные металлы (Cu, Fe, Ni, Zn) эффективно переводятся в жидкую фазу (степень извлечения Cu и Zn достигает 85–92 %), тогда как драгоценные металлы концентрируются в твёрдом остатке. Концентрация золота в фильтрате не превышает предела обнаружения (<0,1 мг/л), что обеспечивает его 20-кратное обогащение в твердом остатке. Дополнительным фактором, обеспечивающим чистоту фильтрата, является поддержание кислотности (pH 0,4–0,6), которая эффективно подавляет гидролиз катионов тяжелых металлов на всех этапах процесса

В стабильных условиях увеличение концентрации кислоты или длительности кислотной обработки не дает результата. В развитой пористой структуре отработанного углеродного сорбента доступ кислоты к карбонатам блокируют пузырьки выделившегося углекислого газа. Таким образом, полная экстракция золота из таких продуктов на данном этапе невозможна без полного разрушения углеродной матрицы. Продолжение исследований планируется в направлении совмещения кислотного выщелачивания с импульсными периодическими силовыми процессами, позволяющими извлечь подвижные агенты на обратном фронте волны сжатия даже невысокой интенсивности.

Финансирование. Работа выполняется в рамках государственного задания Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр» Красноярский научный центр СО РАН» и в рамках проекта «Разработка физико-химических основ новых экологически безопасных и ресурсосберегающих процессов глубокой переработки возобновляемого растительного сырья в востребованные химические продукты, биотоплива и функциональные материалы» FWES-2026-0010 Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр» Красноярский научный центр СО РАН»

Список литературы

1. Staunton W.P. Carbon-in-pulp for gold ore processing in Gold Ore Processing: Project Development and Operations 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. 1020 p.
2. Kishimbaev K.K., Tokpaev R. R., Atchabarova A.A. Efremov S.A., Voropaeva N.L., María José Fernández-Sanjurjod, Nechipurenko S. V., Nauryzbaev M. K., Tasibekov Kh.S. and Karpachev V. V. Activated Carbons of Varied Nature in Recovery of Gold. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016; 89(3): 381−387.
3. Marsden, J., House I. The Chemistry of Gold Extraction 2nd ed. Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2006. 651 p.

ВСКРЫТИЕ УПОРНОГО К ЦИАНИРОВАНИЮ ЗОЛОТА МЕТОДАМИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И АРСЕНАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА НА ПРИМЕРЕ РУД УЧАСТКА АНТИЯ БУЛАКСКОЙ ПЛОЩАДИ

Р.А. Марчук[1], А.В. Постолатьева[1], А.Н. Черепанов[2], А.Ю. Юг[3]*

[1]МКАО «Ареал», Мелководный, Приморский край, Россия
[2]ООО «ГеоТех Инновэйшн», Москва, Россия
[3]ООО «Восток ГеоСервис Партнер», Чита, Россия
marchukra@areal.ru

Проведены исследования по вскрытию упорного к цианированию золота методами окислительного и арсенатизирующего обжига руды и концентрата. Показано, что обжиг позволяет значительно повысить извлечение золота при цианировании как для проб руды, так и для чернового концентрата.

Ключевые слова: *вскрытие упорного золота; окислительный обжиг; арсенатизирующий обжиг; цианирование; извлечение золота; упорные руды; Антия Булакская площадь; черновой концентрат*

EXTRACTION OF CYANIDATION-RESISTANT GOLD USING OXIDATIVE AND ARSENIC-BASED ROASTING METHODS: THE CASE OF ORE FROM THE ANTIYA SECTION OF THE BULAKSKAYA AREA

R.A. Marchuk[1], A.V. Postolatyeva[1], A.N. Cherepanov[2], A.Yu. Yug[3]*

[1]AREAAL Joint-Stock Company, Melkovodny, Primorsky Krai, Russia
[2]GeoTech Innovation LLC, Moscow, Russia
[3]Vostok GeoService Partner LLC, Chita, Russia
marchukra@areal.ru

Studies were carried out to uncover gold resistant to cyanidation by methods of oxidative and arsenizing roasting of ore and concentrate. It has been shown that roasting can significantly increase the extraction of gold during cyanidation for both ore samples and rough concentrate.

Keywords: *refractory gold recovery; oxidative roasting; arsenatizing roasting; cyanidation; gold extraction; refractory ores; Antiya Bulakskaya area; rough concentrate*

На заре применения цианида натрия в конце 19-го – начале 20-го веков для извлечения золота перерабатывались сравнительно простые по минеральному и

химическому составу руды. Это были в основном кварцевые и окисленные руды с содержанием золота свыше 5 г/т. Извлечение золота с применением цианистого процесса из таких руд было достаточно высоким, что обеспечивало экономичность переработки. Однако, с расширением добычи и переработки золотосодержащих руд выявилось, что не все руды хорошо поддаются цианистому выщелачиванию золота, извлечение золота из таких руд было невысокое и не оправдывало затрат на их переработку. Такие руды стали называть «упорными».

В качестве главного разделительного критерия при технологической классификации золотосодержащих руд по упорности принимается коэффициент извлечения Au и Ag на стадии цианистого выщелачивания. В соответствии с этим коэффициентом принята следующая классификация (табл. 1) [1].

Таблица 1.

Классификация золотосодержащих руд по упорности

Извлечение золота	Степень упорности руды
Менее 50 %	Высоко-упорная
50-80 %	Умеренно-упорная
80-90 %	Слабо-упорная
Более 90 %	Не упорная

Согласно приведенной классификации, использованная в работе проба первичной золотосодержащей руды участка Антия Булакской площади (ТП-1), отнесена к высоко-упорной, поскольку прямым цианированием из нее удалось извлечь только 36,2 % золота. Также в рамках данной работы будет рассмотрена проба окисленной золотосодержащей руды того же участка (ТП-2), которая была отнесена к умеренно-упорным рудам с извлечением золота прямым цианированием 62,0 % [2]. По результатам фазового анализа золота основная причина упорности этих проб была обусловлена ассоциацией золота с сульфидами и минералами мышьяка. Так, доля золота, ассоциированного с сульфидами и минералами мышьяка, для пробы ТП-1 составила более 50 %, для пробы ТП-2 – более 35 %. Опираясь на данные химического анализа (табл. 2), было определено, что основными минералами, обуславливающими упорность проб, являлись пирит и арсенопирит (для пробы окисленной руды мышьяксодержащим минералом был, предположительно, скородит).

Таблица 2.

Содержание основных элементов в пробах руды

Номер пробы	Содержание, %									
	Fe	As	$S_{общ}$	$S_{сульфат}$	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	Si
ТП-1 (первичная)	3,9	0,39	1,36	<0,10	0,01	0,01	0,17	0,12	7,1	27,4
ТП-2 (окисленная)	4,1	0,44	0,40	<0,10	0,01	0,01	0,03	0,04	7,3	25,3

Известно, что основными способами вскрытия сульфидов являются окислительный обжиг (в том числе арсенатизирующий обжиг), автоклавное окисление и Альбион-процесс (окисление пульпы под атмосферным давлением).

В настоящей работе рассмотрено влияние различных видов обжига (окислительного и арсенатизирующего) на вскрытие сульфидов и, как следствие, на повышение извлечения золота в раствор при последующем цианировании огарков. При проведении исследований обжигу были подвержены как пробы исходной руды, так и флотационный концентрат.

Окислительный обжиг – традиционный и один из наиболее распространенных в промышленной практике методов окислительного вскрытия благородных металлов из упорных сульфидных руд и концентратов. При окислительном обжиге сульфиды окисляются и преобразуются в хорошо проницаемую для цианистых растворов массу оксидов. Последующее выщелачивание огарка позволяет перевести золото в цианистый раствор.

Окисление пирита начинается при температуре 450-500 °С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина:

$$FeS_2+O_2=FeS+SO_2 \quad (1),$$

который окисляется до магнетита:

$$3FeS+5O_2=Fe_3O_4+3SO_2 \quad (2),$$

и далее до гематита:

$$2Fe_3O_4+½O_2=3Fe_2O_3 \quad (3).$$

При температурах выше 600 °С, окислению пирита предшествует его диссоциация с образованием пирротина:

$$2FeS_2=2FeS+S_2 \quad (4),$$

который затем окисляется также до гематита.

В отличие от окислительного, арсенатизирующий обжиг предполагает сохранение основной массы мышьяка и серы в огарке, что можно рассматривать как существенное преимущество процесса, позволяющее снизить затраты на утилизацию сернистых газов.

Арсенатизирующий обжиг протекает по реакциям:

$$2FeAsS + 5CaO + 7O_2 = Fe_2O_3 + Ca_3(AsO_4)_2 + 2CaSO_4 \quad (5),$$

$$2FeS_2 + 4CaO + 7{,}5O_2 = Fe_2O_3 + 4CaSO_4 \quad (6).$$

По данному варианту материал (руду или концентрат) смешивают с негашеной известью (CaO), или пушонкой ($Ca(OH)_2$) и нагревают до 550-650 °С. В процессе обжига мышьяк и сера связываются в прочные и нерастворимые в воде арсенаты и сульфаты кальция, не переходя при этом в газовую фазу. Процесс протекает достаточно быстро в автогенном режиме.

Окислительный и арсенатизирующий обжиг проводили в муфельной печи МИМП-10П, оснащенной специальной камерой, изготовленной из стали. Для окислительного обжига дополнительно использовали нагнетатель воздуха с функцией подогрева. Внешний вид установки представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид установки для обжига

Тесты по обжигу руды проводили на навесках дробленной до крупности -2 мм исходной руды естественной влажности. Каждый тест по обжигу проводили в течение 30 минут с перемешиванием материала через каждые 10 минут. В тестах по арсенатизирующему обжигу руды дополнительно использовали известь (оксид кальция марки «ЧДА», с массовой долей CaO не менее 98 %). Расход извести в тестах по обжигу руды сознательно был значительно выше стехиометрически необходимого, с целью повышения вероятности контакта CaO с сульфидами, ввиду низкого содержания последних в руде.

Также были проведены тесты по обжигу чернового концентрата флотации пробы ТП-1, крупностью P85=71 мкм. С целью объективной оценки, расход CaO был выбран с тем же коэффициентом к стехиометрии, что и для проб руды. Содержание серы, железа и мышьяка в черновом концентрате флотации было значительно выше, чем в пробе исходной руды ТП-1 и составило: 11,57 % $S_{сульфид}$, 12,91 % Fe и 2,97 % As. Дополнительно для пробы концентрата был проведен тест по определению точки возгорания сульфидов, в результате которого было установлено, что их активное окисление начинается при температуре 500 ºС. Для проб руды температура окисления была выбрана выше на 100 ºС, в силу невозможности определения точки возгорания из-за низкого содержания серы. Режимные параметры проведения тестов на пробах руды приведены в табл. 3.

В результате тестов по обжигу проб руды было отмечено, что при окислительном обжиге из пробы ТП-1 в газовую фазу перешло значительно больше серы и мышьяка, чем из пробы ТП-2. Переход серы составил 72,9 и 38,5 %, мышьяка – 53,2 и 17,9 % для проб ТП-1 и ТП-2 соответственно. Это может быть связано как со значительной разницей в содержаниях этих элементов, так и с тем, что проба ТП-2 была частично окислена. Об активном протекании окислительных процессов при обжиге убедительно свидетельствовало изменение цвета материала обеих проб с сероватого на бежевато-красный (рис. 2).

Таблица 3.

Режимные параметры тестов по обжигу проб руды

№ опыта	Проба	Тип обжига	Т обжига, ºС	Т дутья, ºС	Продолжительность обжига, мин	Расход извести, %
1	ТП-1 (первичная руда)	Окисл.	600	250	30	-
2		Арсенат.	650	-	30	5,05
3		Арсенат.	650	-	30	10,11
4	ТП-2 (окисленная руда)	Окисл.	600	250	30	-
5		Арсенат.	650	-	30	1,59
6		Арсенат.	650	-	30	4,78
7	Черновой концентрат основной флотации ТП-1	Окисл.	500	250	30	-
8		Арсенат.	650	-	30	42,87
9		Арсенат.	650	-	30	51,44

Примечание: расход извести приведен от массы исходной навески руды



А Б

Рис. 2. Пример изменения цвета материала при обжиге (в данном случае – окислительном): А – до обжига, Б – после обжига

При арсенатизирующем обжиге было отмечено снижение перехода серы и мышьяка в газовую фазу. Для пробы ТП-1 переход серы уменьшился на 35,1 %

абс. в тесте №2 и на 44,8 % абс. в тесте №3, мышьяка – на 30,3 и 33,5 % абс., соответственно. Для пробы ТП-2 снижение перехода серы в газовую фазу, в сравнении с тестом №4, составило 21,5 % абс. в тесте №5 и 31,0 % абс. в тесте №6, мышьяка –1,0 и 7,1 % абс., соответственно. Таким образом можно заключить, что добавление CaO в шихту при обжиге позволяет оставить значительную часть серы и мышьяка в огарке, и с увеличением расхода извести этот эффект усиливается. Данная особенность является положительным экологическим аспектом арсенатизирующего обжига, однако заключение о предпочтительном способе вскрытия сульфидов следует делать с учетом результатов цианирования.

При обжиге чернового концентрата флотации пробы ТП-1 получены аналогичные результаты. Так, при окислительном обжиге 88,0 % серы и 61,5 % мышьяка перешли в газовую фазу, а при арсенатизирующем – только 6,29-6,56 % серы и 2,52-4,47 % мышьяка. При этом было отмечено, что повышение расхода CaO значимо не повлияло на переход этих элементов в газовую фазу, а значит расход извести 42,87 % был достаточен, а вероятно и избыточен. Поскольку серы и мышьяка в огарке сохранилось более чем на 90%, с целью оптимизации режимов обжига рекомендовано продолжить исследования в направлении снижения расхода CaO и температуры процесса.

Цианирование огарков проводили в идентичных режимах, за исключением крупности измельчения. Огарки после обжига руды измельчали до крупности P90=71 мкм, а огарки после обжига чернового концентрата – до P80=10 мкм. Разница в крупности была обусловлена тем, что масса руды на действующем производстве будет значительно больше, чем масса чернового концентрата, и доизмельчение руды до крупности P80=10 мкм будет экономически нецелесообразным. Цианирование исходного флотационного концентрата также было проведено с при крупности P80=10 мкм и P85=71 мкм.

По результатам цианирования было установлено, что для пробы первичной руды окислительный обжиг позволил повысить извлечение золота в раствор на 22 % абс., арсенатизирующий – на 32,3 % абс. в тесте с расходом CaO 5,05 % от массы навески и на 34,0 % абс. в тесте с расходом CaO 10,11 % от массы навески.

При окислительном обжиге окисленной пробы руды извлечение золота в раствор цианирования повысилось на 13,7 % абс. в сравнении с цианированием руды без обжига, при арсенатизирующем – на 11,4 и 15,5 % абс. в тестах с расходом CaO 1,59 и 4,78 % от массы исходной навески соответственно.

Окислительный обжиг чернового концентрата флотации обеспечил повышение извлечения золота при цианировании на 18,2 % абс., в сравнении с цианированием концентрата без обжига, арсенатизирующий – на 33,1 % абс., вне зависимости от расхода CaO. Отмечено, что при цианировании чернового концентрата крупностью

Р85=71 мкм извлечение золота в раствор цианирования получено на 19,8 % абс. ниже, чем при крупности Р80=10 мкм.

Сводные результаты проведенных тестов приведены в табл. 4.

Из приведенных данных видно, что оба вида обжига позволяют раскрыть упорное к цианированию золото как в руде, так и в черновом флотационном концентрате.

Следует отметить, что для пробы первичной руды и чернового флотационного концентрата арсенатизирующий обжиг позволил извлечь больше золота при цианировании, чем окислительный, в то время как для пробы окисленной руды показатели сопоставимы. Вероятно, это связано с тем, что в окисленной руде большая часть золота уже доступна к цианированию и без обжига. Можно предположить, что для проб первичной руды и чернового концентрата также возможно достичь более высокого извлечения золота при цианировании огарка окислительного обжига, близких к показателям арсенатизирующего, путем увеличения продолжительности и/или температуры процесса, однако для подтверждения этого предположения требуется проведение дополнительных исследований.

Таблица 4.

Сводные результаты исследования

Наименование пробы	Тип обжига	Расход CaO, % (от массы навески)	Крупность питания цианирования	Извлечение золота в раствор цианирования, %	Сквозное извлечение от руды, %
ТП-1 (руда)	Без обжига	-	Р90=71 мкм	40,0	40,0
	Окислительный	-	Р90=71 мкм	62,0	62,0
	Арсенатизирующий	5,05	Р90=71 мкм	72,3	72,3
	Арсенатизирующий	10,11	Р90=71 мкм	74,0	74,0
ТП-2 (руда)	Без обжига	-	Р90=71 мкм	67,3	67,3
	Окислительный	-	Р90=71 мкм	81,0	81,0
	Арсенатизирующий	1,59	Р90=71 мкм	78,7	78,7
	Арсенатизирующий	4,79	Р90=71 мкм	82,8	82,8
ТП-1 (черновой концентрат флотации)	Без обжига	-	Р85=71 мкм	30,6	28,4
	Без обжига	-	Р80=10 мкм	50,4	49,7
	Окислительный	-	Р80=10 мкм	68,6	67,0
	Арсенатизирующий	42,9	Р80=10 мкм	83,5	80,7*
	Арсенатизирующий	51,4	Р80=10 мкм	83,5	79,9*

* – разница обусловлена погрешностью химического анализа при расчете баланса тестов

Заключение

Проведенные исследования убедительно показывают возможность повышения извлечения золота при цианировании путем предварительного обжига как исход-

ной руды, так и чернового флотационного концентрата. Несомненным плюсом арсенатизирующего обжига является тот факт, что вредные элементы – мышьяк и сера, остаются в огарке и позволяющее снизить затраты на утилизацию сернистых газов, однако для проведения процесса требуется дополнительный реагент (известь, известняк).

При сравнении результатов обжига первичной руды и чернового концентрата также следует учитывать все преимущества и недостатки. Так, при обжиге чернового концентрата извлечение золота получено выше, при этом его масса будет значительно ниже, чем исходной руды, что снизит капитальные и операционные затраты на проведение как обжига, так и цианирования, однако потребуется строительство флотационного передела и могут повыситься затраты на измельчение огарка перед цианированием, в сравнении с исходной рудой, поскольку достижение крупности Р80=10 мкм требует более высоких энергетических затрат, чем для крупности Р90=71 мкм.

Окончательный вывод о предпочтительном способе переработки следует делать после сравнения экономических показателей каждого из вариантов.

Исследования по обжигу рекомендовано продолжить в направлениях изменения температурных режимных параметров, продолжительности процесса, расхода CaO при арсенатизирующем обжиге.

Список литературы

1. Барченков В.В. Обогатительные и гидрометаллургические процессы извлечения золота из руд. Владимир: Транзит-ИКС, 2022. 544 с.
2. Пробоподготовка и исследования по сорбционному выщелачиванию проб руды участка «Антия» по технологии ЗИФ Дархан. Этап 1: отчет о НИР / ООО «Восток ГеоСервис Партнер»; рук. Намжилов Б.Б.; исполн.: Литвинцева О.В. [и др.]. Чита, 2025. 33 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛУГИИНСКОЕ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

С.Ю. Полежаев, А.В. Хасанов, И.В. Фоменко

Nietz Technologies, Санкт-Петербург, Россия
Polezhaev-s@gidrometall.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по окислительному обжигу упорного золотосульфидного флотационного концентрата с содержанием золота 23,8 г/т, пирита (76,8 %), арсенопирита (2,4 %) и общей серы 42,9 %. Определены оптимальные параметры одно- и двухстадийного обжига: температура и состав газовой атмосферы. Показано, что максимальное извлечение золота при прямом цианировании огарка (77–78 %) достигается при 550–600 °С и содержании кислорода в дутье 2–5 % на первой стадии. Предложены дополнительные технологические приёмы (предварительное цианирование, сернокислотное выщелачивание, разбавление инертным материалом), позволяющие повысить извлечение золота из концентрата Лугиинское до 91–92 %. Полученные данные могут быть использованы для разработки эффективных технологий переработки аналогичных упорных концентратов.

Ключевые слова: *окислительный обжиг; упорный золотосульфидный концентрат; извлечение золота; цианирование; пирит; арсенопирит; параметры обжига; Лугиинское месторождение; двухстадийный обжиг; технологические приемы*

OXIDATIVE ROASTING OF A REFRACTORY GOLD SULFIDE FLOTATION CONCENTRATE OBTAINED FROM ORES AT THE LUGIINSKOE DEPOSIT: OPTIMIZATION OF PARAMETERS AND INCREASE IN GOLD RECOVERY

S.Yu. Polezhaev, A.V. Khasanov, I.V. Fomenko

Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia
Polezhaev-s@gidrometall.ru

The paper presents the results of experimental studies on the oxidative roasting of refractory gold-sulfide flotation concentrate containing 23.8 g/t gold, 76.8 % pyrite, 2.4 % arsenopyrite, and 42.9 % total sulfur. Optimum parameters for single- and two-stage roasting were determined: temperature, and gas atmosphere composition. It was shown that maximum gold recovery with direct cyanidation of

calcine (77–78 %) was achieved at 550–600 °C and a blast oxygen content of 2–5 % at the first stage. Additional technological methods (preliminary cyanidation, sulfuric acid leaching, dilution with inert material) have been proposed, which make it possible to increase gold extraction from Lugiinskoye concentrate to 91–92%. The obtained data can be used to develop an efficient technology for processing similar refractory concentrates.

Keywords: *oxidative roasting; refractory gold-sulfide concentrate; gold recovery; cyanidation; pyrite; arsenopyrite; roasting parameters; Lugiinskoe deposit; two-stage roasting; technological methods*

Введение

Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов, в которых золото тонко вкраплено в сульфидные минералы (пирит, арсенопирит), является одной из сложнейших задач. Прямое цианирование таких материалов, как правило, неэффективно из-за химической и физической недоступности благородного металла для цианистых растворов. Среди пирометаллургических методов подготовки к цианированию наиболее распространён окислительный обжиг, в ходе которого сульфидная матрица разрушается с образованием пористого гематита, доступного для выщелачивающих реагентов [1–3]. Однако обжиг сопряжён с рядом проблем: образованием пассивирующих фаз (маггемит, сульфат кальция), частичным оплавлением легкоплавких компонентов, а также токсичностью мышьяксодержащих продуктов [4–6].

Цель настоящей работы – экспериментальное определение оптимальных режимов окислительного обжига флотационного концентрата, полученного из руд месторождения Лугиинское, содержащего золото, пирит и арсенопирит, а также оценка возможностей повышения извлечения золота за счёт дополнительных операций (предварительное цианирование, кислотная обработка огарка, разбавление инертным материалом).

Материалы и методы

Объектом исследований служил флотационный концентрат, полученный из руды месторождения Лугиинское. Основные характеристики: содержание Au — 23,8 г/т, Ag — 59,0 г/т, Fe — 40,2 %, $S_{общ}$ — 42,9 %, As — 2,1 %, $C_{общ}$ — 0,26 % ($C_{орг}$<0,1 %). Минеральный состав по данным РФА: пирит — 76,8 %, кварц — 9,8 %, арсенопирит — 2,4 %, сидерит — 2,3 %, сфалерит — 1,9 %, антлерит — 1,8%, другие фазы — менее 1,5%. Крупность исходного концентрата: 74 % класса –71 мкм, 39 % класса –45 мкм.

Обжиг проводили в лабораторной вращающейся трубчатой печи с косвенным нагревом (кварцевый реактор, расход воздуха до 4 л/мин, загрузка ~100 г). Температура варьировалась в диапазоне 450–700 °C, продолжительность – от 88 до 205 мин. В серии опытов регулировали содержание кислорода в дутье (2–21 %)

на первой стадии (45 мин). Цианирование огарков выполняли по режиму CIL (сорбционное цианирование с активированным углём Haycarb) в течение 24 ч при концентрации KCN 2 г/л, pH 10,5–11,0, содержании твёрдого 30–35 %. Извлечение золота рассчитывали по данным пробирного анализа хвостов. Дополнительно проводили кислотное выщелачивание огарка в присутствии H_2SO_4 (Т=60 °С, Ж:Т=4, 60 мин) для растворения вторичных фаз пассивирующих золото.

Результаты и их обсуждение

1. Влияние температуры и стадийности обжига

В серии одностадийных опытов (рис. 1) установлено, что повышение температуры с 450 до 550 °С сопровождается ростом степени окисления сульфидной серы (Ox(S)) с 64 до 98% и увеличением извлечения золота при цианировании огарка с 71 до 77%. При 600–650 °С извлечение снижается до 65–55% вследствие оплавления легкоплавких соединений и образования малопористых фаз (маггемит), что согласуется с литературными данными [6, 7]. Оптимальной для одностадийного обжига признана температура 550 °С.

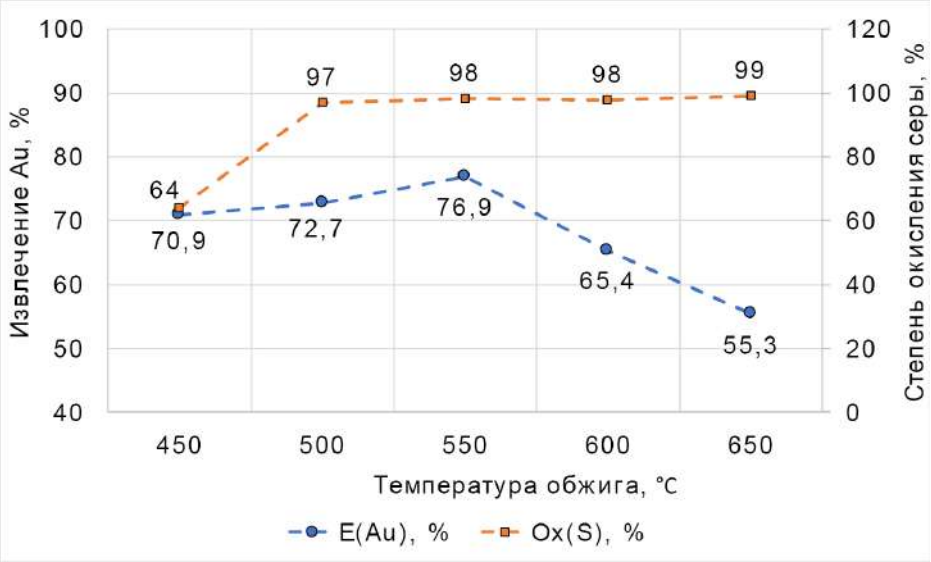
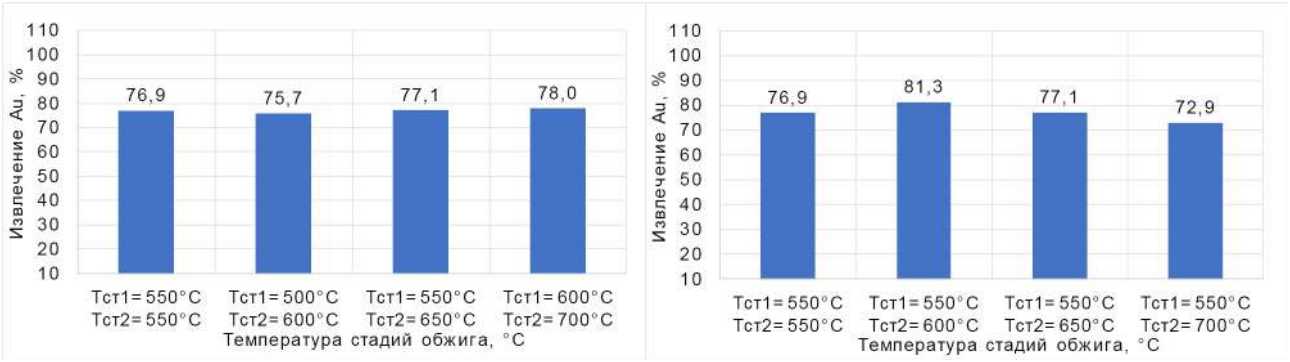


Рис. 1. Зависимость извлечения золота и степени окисления сульфидной серы от температуры обжига

Двухстадийный обжиг (первая стадия при температуре 500–600 °С, вторая – на 50–150 °С выше, рис. 2) не дал существенного прироста извлечения золота по сравнению с одностадийным (максимум 81,3 % в опыте 16 при температурах 550→600 °С). При этом удаление мышьяка возрастало до 97 %, а серы – до 98–99 %, однако доля цианируемого золота оставалась в пределах 76–81 %, что указывает на наличие иных факторов, не связанных только с полнотой окисления сульфидов (пассивацией золота вторичными фазами).



А) первая серия (+100 °C) Б) вторая серия (1 стадия 550 °C)

Рис. 2. Зависимость извлечения золота от различной температуры обжига на стадиях

2. Влияние атмосферы обжига

Значимый положительный эффект дало снижение содержания кислорода в дутье на первой стадии (первые 45 мин) с 21 % (воздух) до 2–5 % (рис. 3). В этих условиях извлечение золота повысилось на 1–2 % (до 79,4 % при 2 % O_2), причём степень окисления серы оставалась высокой (97–98 %). Удаление мышьяка при этом достигало 94–95 %, тогда как в воздушной среде оно составляло лишь 82 %. Это объясняется тем, что избыток кислорода способствует быстрому образованию арсенатов железа и кальция, снижающих доступность золота [5, 8].

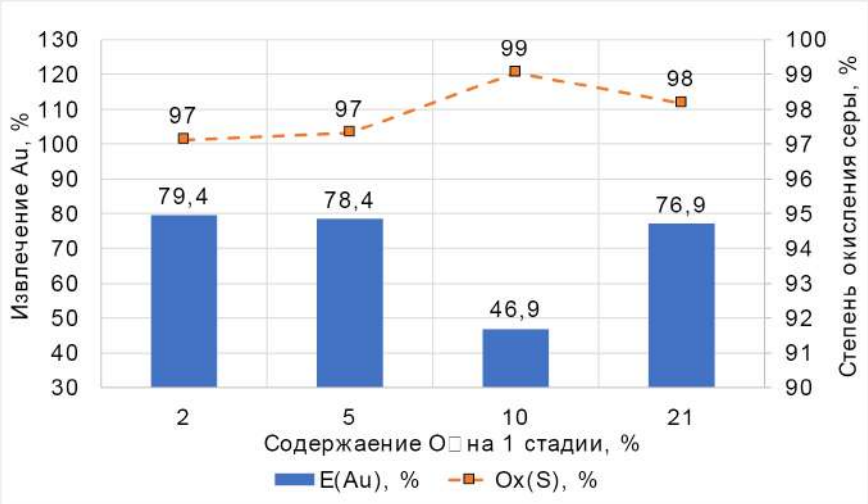


Рис. 3. Зависимость извлечения золота и степени окисления серы от различного состава дутья на первой стадии

3. Дополнительные технологические приёмы

Поскольку базовый обжиг не позволяет превысить извлечение 81 %, были опробованы три подхода (табл. 1):

1. *Предварительное цианирование концентрата* (до обжига) с последующим обжигом и повторным цианированием огарка. Извлечение золота составило 91,6 % (опыт 21), что на 26 % выше базового значения (65,4 % для опыта

22). Это подтверждает гипотезу, что свободное золото, которое при обжиге пассивируется, успешно извлекается до пирометаллургической обработки.

2. *Сернокислотное выщелачивание огарка* позволило достичь извлечения 86,4 % за счёт растворения железных и мышьяковистых фаз, блокирующих золото. Содержание мышьяка в кеке снижалось до <0,1 %.
3. *Разбавление концентрата инертным материалом (песком)* в соотношении 1:1 повысило извлечение до 91 % благодаря снижению локальных перегревов и уменьшению интенсивности спекания.

Таблица 1.

Результаты дополнительных экспериментов по обжигу и цианированию

Дополнительная операция	Выход огарка, %	$Au_{хв}$, г/т	E(Au), %
Оптимальный режим обжига (2 %-O_2, 550°C)	64	7,9	79,4
Предв. цианирование → обжиг → цианирование	66	3,1	91,6
Обжиг → H_2SO_4 выщел. → цианирование	60	5,4	86,4
Обжиг (1:1 с песком) → цианирование	79	1,3	91,4

4. Фазовый состав огарка

По данным РФА (табл. 2), основной фазой огарка является гематит (85,0 %), что указывает на глубокое окисление пирита. Магнетит присутствует в незначительном количестве (1,4 %), а маггемит не был идентифицирован как самостоятельная фаза (возможно, его содержание ниже предела обнаружения или он отсутствует). Остаточные сульфиды (сфалерит, галенит, пирит) составляют в сумме 1,5 %. Высокое содержание гематита и пористая структура огарка объясняют достигнутые показатели цианируемости, однако наличие антлерита подтверждает присутствие меди, способной увеличивать расход цианида.

Таблица 2.

Рациональный состав огарка (обжиг при температуре 600 °C)

Фаза	Формула	Массовая доля, %
Гематит	Fe_2O_3	85,0
Кварц	SiO_2	7,2
Натрит	Na_2CO_3	1,7
Магнетит	Fe_3O_4	1,4
Англезит	$PbSO_4$	1,2
Антлерит	$Cu_3SO_4(OH)_4$	1,1
Сфалерит	ZnS	1,0

Выводы

1. Для исследуемого флотационного концентрата оптимальными параметрами одностадийного окислительного обжига являются температура 550 °C, расход воздуха 4 л/мин, исходная крупность 74 % класса –71 мкм. Извлечение золота при цианировании огарка составляет 77–78 %.

2. Применение двухстадийного режима не даёт существенного преимущества перед одностадийным (извлечение золота – 76–81 %).
3. Доизмельчение концентрата ухудшает показатели цианируемости из-за пылевыноса и активизации спекания. Оптимальная крупность – исходная (74 % –71 мкм).
4. Снижение содержания кислорода в дутье первой стадии до 2–5 % повышает извлечение золота на 1–2 % и улучшает удаление мышьяка, что рекомендуется для промышленной реализации.
5. Разработанные дополнительные схемы (предварительное цианирование, кислотное выщелачивание огарка, разбавление инертным материалом) позволяют повысить извлечение золота из флотационного концентрата, полученного из руд месторождения Лугиинское до 89–92 %, что открывает перспективы для создания эффективной технологии его переработки.

Список литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: в 2 т. – Иркутск: Иргиредмет, 1999. – Т. 1. – 342 с. ; Т. 2. – 342 с.
2. Adams M. Gold Ore Processing / M. Adams. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier Science, 2016. – 1040 c.
3. Marsden J.O., House C.I. Pyrometallurgical Oxidation // The Chemistry of Gold Extraction / J.O. Marsden, C.I. House. – Littleton, CO : SME, 2006. – P. 205–224.
4. Aylmore M.G., de Klerk L.W. Conditions and Design Considerations for Maximising Recoverable Gold in Roasting of Refractory Gold Ores / M.G. Aylmore, L.W. de Klerk // World Gold Conference, Brisbane, QLD, 26–29 September 2013. – 2013. – P. 1–14.
5. Paktunc D., Kingston D., Pratt A., McMullen J. Distribution of Gold in Pyrite and in Products of its Transformation Resulting from Roasting of Refractory Gold Ore / D. Paktunc, D. Kingston, A. Pratt, J. McMullen // The Canadian Mineralogist. – 2006. – Vol. 44. – P. 213–227.
6. Will Friesinger. A fundamental investigation of the high temperature oxidation of gold ores that contain sulfides and carbonaceous materials / Will Friesinger // Materials Science, Chemistry. – 2016.
7. Grimsey E.J., Aylmore M.G. Mineralogical and Chemical Profile of a Gold Roaster / E.J. Grimsey, M.G. Aylmore // World Gold. – Vol. 91. – 1991.
8. Coleman R.B. Roasting of Refractory Gold Ore and Concentrates / R.B. Coleman // Gold ‘90, Proceedings of the Gold ‘90 Symposium, Salt Lake City, Utah, February 26 to March 1, 1990 / Hausen (ed.). – 1990. – P. 381–388.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ЦИАНИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Е.А. Постников, И. В. Фоменко*

Nietz Technologies, Санкт-Петербург, Россия

Postnikov-e@gidrometall.ru

В настоящей работе приведены результаты лабораторных исследований высокотемпературной щелочной обработки хвостов сорбционного цианирования переработки остатка автоклавного выщелачивания золотосодержащих концентратов, образующихся при переработке сульфидных золотосодержащих концентратов. В ходе исследований изучалось влияние на процесс таких параметров, как расход щёлочи, температура и продолжительность. В ходе испытаний была установлена принципиальная возможность дополнительного извлечения золота и определены оптимальные условия проведения высокотемпературной щелочной обработки для исследуемого материала.

Ключевые слова: *извлечение золота; хвосты цианирования; высокотемпературное щелочное выщелачивание; сорбционное цианирование; автоклавное выщелачивание; сульфидные концентраты; параметры выщелачивания; расход щелочи*

EXTRACTION OF GOLD FROM CYANIDATION TAILINGS USING THE HIGH-TEMPERATURE ALKALINE LEACHING METHOD

E.A. Postnikov, I.V. Fomenko*

Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia

Postnikov-e@gidrometall.ru

This paper presents the results of laboratory studies on the high-temperature caustic conditioning of tailings from sorption cyanidation following the processing of autoclave leaching residue of gold-bearing concentrates. The study examined the effect of process parameters such as caustic consumption, temperature, and duration on the process. The tests established the fundamental feasibility of additional gold recovery and determined the optimal conditions for high-temperature alkaline treatment of the material under investigation.

Keywords: *gold recovery; cyanidation tailings; high-temperature alkaline leaching; sorption cyanidation; autoclave leaching; sulfide concentrates; leaching parameters; alkali consumption*

Введение

В настоящее время на большинстве золотоизвлекательных фабрик сформированы многолетние запасы хвостов обогащения, которые зачастую содержат золо-

то, пригодное для экономически эффективного извлечения при условии выбора оптимальной технологической схемы переработки [1].

Примером может служить Покровский автоклавно-гидрометаллургический комплекс (ПАГК), где при переработке сульфидного золотосодержащего сырья образуются отвальные хвосты сорбционного цианирования. Содержание золота в них достигает 2 – 3 г/т, однако его доизвлечение по существующей схеме невозможно. Основной причиной этого является присутствие сорбционно-активного углистого вещества, которое прочно связывает комплексы золота, вызывая эффект «прег-роббинга». В результате эти хвосты направляются в хвостохранилище без дальнейшей переработки, что приводит к прямым потерям ценного компонента.

Существуют различные способы переработки хвостов сорбционного цианирования золота, описанные в [2] и других работах. Одним из таких способов является высокотемпературное щелочное выщелачивание (ВЩВ), ближайшим аналогом которой можно считать технологию HiTeCC (High-Temperature Caustic Conditioning), разработанная компанией BIOMIN и впервые внедрённая в Австралии на руднике Fosterville компании Crocodile Gold Corporation [3, 4], позже внедрена на руднике Суздальского месторождения в Казахстане [5]. На обоих рудниках технология HiTeCC применялась для доизвлечения золота из хвостов цианирования остатка биологического окисления.

Настоящая работа выполнена с целью разработки способа переработки доизвлечения золота из хвостов, полученных в процессе сорбционного цианирования остатка автоклавной переработки золотосодержащих концентратов на ПАГК.

Исходные материалы

Исходным материалом для проведения лабораторных исследований являлись хвосты сорбционного цианирования автоклавного кека, химический состав которых представлен в таблице 1. Анализ форм приуроченности золота к фазам показал, что основная его доля (около 65 %) ассоциирована с органическим углеродом, около 11 % является условно «свободным» и может быть извлечено прямым сорбционным цианированием. Остальная часть золота сконцентрирована в окисленных и породообразующих минералах.

Таблица 1.

Химический состав твёрдой фазы хвостов сорбционного цианирования

Материал	Содержание компонентов										
	Au	Hg	As	Fe	S	$S(SO_4^{2-})$	$C_{общ}$	$C_{орг}$	Ca	Na	K
	г/т		%								
Хвосты ПАГК	2,1	4,6	0,9	8,5	3,7	3,7	0,8	0,5	4,2	0,9	3,0

Исследование фазового состава хвостов проводилось на дифрактометре модели Haoyuan DX-27mini с использованием встроенного программного обеспечения прибора и баз данных ICDD-2014. Результаты фазового анализа образца хвостов цианирования демонстрируют его сложный полиминеральный состав с преобладанием алюмосиликатов и сульфатов железа. До 66 % массы образца приходится на породообразующие материалы: кварц (25,5 %), полевые шпаты (микроклин – 19,9 % и альбит – 9,2 %), а также слюда – мусковит (11,2 %). Значительной является и доля сульфатных фаз, образованных в процессе гидрометаллургической переработки исходных золотосульфидных концентратов, суммарно составляющая около 25 %. Среди них доминируют ярозит, бассанит, а также гидроксисульфат железа и микасаит. Мышьяк представлен минералом туэлеитом – смешанным сульфатом-арсенатом железа.

Методика лабораторных исследований

Принципиальная технологическая схема проведения лабораторных исследований представлена на рисунке 1.



Примечание: ХА – химический анализ, ПА – пробирный анализ.

Рис. 1. Принципиальная технологическая схема лабораторных исследований

Горячая сорбция. Процесс проводили в стеклянном реакторе. В реактор помещали навеску исходных хвостов, добавляли дистиллированную воду до содержания твёрдого в пульпе 25 % масс. При постоянном перемешивании пульпу нагревали до заданной температуры с помощью лабораторной плитки, снабжённой термодатчиком. Затем добавляли раствор гидроксида натрия и сорбент – активированный уголь. Далее вводили концентрированный раствор KCN до содержания его в пульпе 2 г/л. Периодически, каждые 1 – 2 часа, проверяли остаточную концентрацию KCN в растворе. При необходимости добавляли KCN в виде концентрированного раствора для поддержания заданной концентрации.

Холодная сорбция. На второй стадии ВЩВ проводилось обновление сорбента: в охлаждённую до комнатной температуры пульпу после первой стадии помещался свежий сорбент в количестве 5 % об. В раствор добавляли KCN до содержания его в пульпе 2 г/л. Сорбция проводилась при постоянном перемешивании при комнатной температуре (25 ± 5 °C).

Концентрация золота в остатке ВЩВ определялась методом пробирного анализа. На основании результатов пробирного анализа, выхода твёрдого после операции

холодной сорбции и содержания драгоценного металла в исходных хвостах в каждом опыте рассчитывали долю цианируемого золота.

Основные результаты исследований

В процессе лабораторных исследований было проведено несколько серий опытов, которые позволили установить оптимальные условия проведения ВЩВ для данного типа сырья. Параметры и показатели ВЩВ приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Оптимальные параметры ВЩВ хвостов сорбционного цианирования ПАГК

Параметр/показатель	Единица измерения	Значение
Температура горячей сорбции	°С	80
Продолжительность горячей сорбции	ч	8
Продолжительность холодной сорбции	ч	16
Расход NaOH	кг/т исх. хвостов	90
Расход KCN	кг/т исх. хвостов	3,5
Содержание Au в остатке ВЩВ	г/т	1,0
Извлечение Au	%	57

ВЩВ обеспечило снижение содержания золота в твёрдом остатке до 1,0 г/т. Однако диагностическое тестирование остатка, результаты которого приведены на рисунке 2, показало, что существенная часть золота по-прежнему ассоциирована с углистым веществом. Вероятной причиной служит достижение сорбционного равновесия между природным углистым веществом и искусственно введённым сорбентом, что ограничивает полноту извлечения золота.

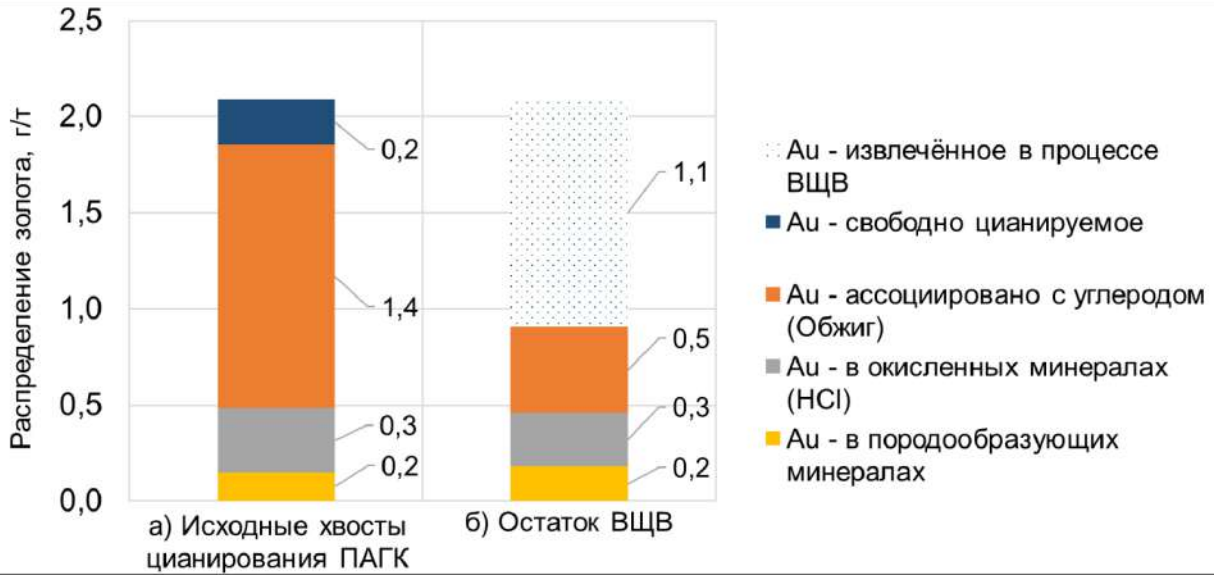


Рис. 2. Ассоциация золота с фазами исходных хвостов и остатка ВЩВ

Процесс ВЩВ сопровождается повышенным потреблением щелочного реагента, достигающим 90 кг/т. Значительный расход NaOH обусловлен протеканием побоч-

ных процессов, таких как разложение ярозитов и гидролиз сульфатов железа. Эти реакции сопровождаются связыванием значительного объема гидроксид-ионов, что и вызывает перерасход реагента. Подтверждением этому служат данные по химическому составу остатка выщелачивания. Как следует из таблицы 3, содержание сульфатной серы в твердой фазе после выщелачивания значительно снижается (с 3,7 до 0,4 %), что указывает на переход сульфат-ионов в раствор.

Таблица 3.

Химический состав твёрдой фазы хвостов сорбционного цианирования

Материал	Содержание компонентов							
	Au	As	Fe	S	$S(SO_4^{2-})$	$C_{общ}$	$C_{орг}$	Ca
	г/т	%						
Остаток ВЩВ	1,0	1,0	8,9	0,4	0,4	1,1	0,6	4,57

Результаты тестирования показали возможность снижения содержания золота в хвостах сорбционного цианирования путём применения технологии ВЩВ. Вместе с тем выявлены приоритетные направления дальнейшей разработки технологии:

- снижение операционных затрат за счёт частичной замены щелочи на известь;
- оценка чувствительности процесса к изменениям качества сырья (влияние на извлечение и расход реагентов);
- изучение перспектив применения селективных сорбентов (сильно- и слабоосновных смол).

Список литературы

1. Guo X., Chang J., Li D., Qin H., Wei Y., Qiao J., Zhang L. Research Progress on Comprehensive Recovery and Utilization of Gold-Bearing Tailings in China: A Review // JOM. – 2025. – Vol. 77, No. 5. – P. 3275-3292
2. Wei Sung Ng, Qiankun Wang, Miao Chen. A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020. DOI: 10.1080/08827508.2020.1793142.
3. Binks M, Wemyss P. Fosterville gold mine heated leach process. Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, 2012, vol. 121, no. 4, p. 224–227. DOI: 10.1179/1743285512Y.0000000023.
4. Van Buuren C. (2014). BIOMIN's novel integrated technologies for optimising refractory gold processing solutions. Proceedings of the ALTA 2014 Gold — Precious Metals Conference. ALTA 2014, Perth, Australia. p. 8.
5. Увеличение извлечения золота на месторождении Nordgold «Суздаль» в Казахстане [Электронный ресурс] // Metso. – URL: https://www.metso.com/ru/insights/case-studies/mining-and-metals/improving-overall-gold-recovery-at-nordgolds-suzdal-mine-kazakhstan/ (дата обращения: 15.06.2026).

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПИОНЕР С ДОБАВКОЙ ИЗВЕСТНЯКА: ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В.А. Кузас, М.В. Клементьев, Н.А. Кравченко*

Nietz Technologies, Санкт-Петербург, Россия
Puchkina-v@gidrometall.ru

В работе исследовано влияние добавок известняка с различным расходом и режима окисления при автоклавной переработке концентрата месторождения Пионер. Установлено, что умеренный режим окисления, характеризующийся концентрацией Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы 1,5-3,0 г/дм³ на выгрузке из автоклава, обеспечивал минимальные значения выхода твёрдого и расхода извести на его нейтрализацию перед цианированием. Кроме того, добавка известняка с удельным расходом 50 кг/т позволила значительно снизить расход извести на нейтрализацию автоклавного остатка перед цианированием: с 43 кг/т до 1,4 кг/т при стандартной двухчасовой продолжительности кондиционирования, при этом доля цианируемого золота и степень окисления сульфидной серы оставались на высоком уровне (более 98 %).

Ключевые слова: *автоклавное окисление; концентрат месторождения Пионер; добавка известняка; фазовые превращения; интенсивность окисления; цианирование; нейтрализация автоклавного остатка; расход извести; Fe^{2+}; сульфидная сера*

SEMI-INDUSTRIAL TESTS OF THE AUTOCLAVE OXIDATION TECHNOLOGY FOR THE PIONEER DEPOSIT CONCENTRATE WITH THE ADDITION OF LIMESTONE: EVALUATION OF THE EFFECT OF OXIDATION INTENSITY ON PHASE TRANSITIONS

V.A. Kuzas, M.V. Klementyev, N.A. Kravchenko*

Nietz Technologies, Saint Petersburg, Russia
Puchkina-v@gidrometall.ru

This study investigated the influence of limestone additions with different consumption and oxidation conditions during the pressure oxidation (POX) of concentrate from the Pioneer deposit. It was found that a moderate oxidation regime, characterized by a Fe^{2+} concentration in the liquid phase of the pulp of 1.5–3.0 g/dm³, ensured the lowest values for solid yield and lime consumption for its neutralization

prior to cyanidation. Furthermore, it was found that the addition of limestone at a consumption rate of 50 kg/t significantly reduced the lime consumption for neutralizing the residue prior to cyanidation from 43 kg/t to 1.4 kg/t under standard two-hour hot cure process, whilst the ratio of cyanidable gold and the degree of sulphide sulphur oxidation remained at a high level (over 98%).

Keywords: *autoclave oxidation; Pioneer deposit concentrate; limestone addition; phase transformations; oxidation intensity; cyanidation; neutralization of autoclave residue; lime consumption; Fe^{2+}; sulfide sulfur*

Введение

При переработке сульфидного маломышьяковистого концентрата (менее 1 %) месторождения Пионер на действующем Покровском автоклавно-гидрометаллургическом комплексе возник ряд проблем, не свойственных переработке концентратов, содержащих значительное количество мышьяка, 3-6 % [1, 2]. Наиболее значимой являлась проблема кратного увеличения расхода извести на нейтрализацию автоклавного остатка перед цианированием, делающая переработку концентрата нетехнологичной. При автоклавном окислении сульфидных концентратов в раствор переходит железо, откуда осаждается в виде различных вторичных соединений с серой, мышьяком и другими компонентами раствора [3-5]. Окисленную пульпу подвергают кондиционированию в атмосферных условиях с целью растворения образовавшихся вторичных фаз [6, 7] для снижения объёма потоков пульп, поступающих на цианирование, а также уменьшения расхода основных реагентов (известь и цианид натрия) [8, 9]. Продолжительность кондиционирования обусловлена объёмом действующего оборудования и её увеличение невозможно без дополнительных капитальных затрат. При индивидуальной переработке концентрата Пионер растворение вторичных соединений в течение 2-3 часов (фактическая продолжительность кондиционирования на ПАГК в зависимости от текущей производительности) протекало неполно, поэтому на стадии нейтрализации автоклавного остатка и цианирования наблюдалось кратное увеличение расхода извести.

Кроме того, при индивидуальном окислении концентрата Пионер в значительной степени интенсифицировался процесс образования настылей и песков в последних отсеках автоклава, что вероятно также связано с составом и свойствами образующихся вторичных фаз. Непрерывная переработка концентрата месторождения Пионер более чем 96 часов подряд приводила к внеплановым остановкам автоклава для удаления образовавшихся песков и настылей.

С целью решения вышеперечисленных задач специалистами Nietz Technologies (НИЦ) был предложен способ корректировки состава вторичных соединений за счёт добавления природного известняка в шихту питания автоклава для снижения кислотности в первых отсеках автоклава и смещения равновесия в сторону обра-

зования оксидных форм железа вместо его сульфатсодержащих форм. В рамках проведённых лабораторных исследований было подтверждено влияние добавок известняка на состав автоклавного остатка и свойства, которые он проявляет на этапе кондиционирования окисленной пульпы и последующей нейтрализации перед цианированием [1, 10]. Однако, периодический режим окисления в лабораторных условиях не позволяет в полной мере оценить влияние режима окисления и добавок известняка на основные показатели. Для более точного определения параметров переработки концентрата месторождения Пионер в шихте с известняком и оценки его влияния на основные технологические показатели были проведены испытания в непрерывном режиме.

Исходные материалы

Исходным материалом для проведения пилотных испытаний являлся золотосодержащий сульфидный концентрат месторождения Пионер, химический состав которого представлен в таблице 1 (состав твёрдого для опытов 1 и 2).

Таблица 1.

Химический состав твёрдого пульпы питания автоклава для каждого опыта

№ опыта	Содержание компонентов										Добавка $CaCO_3$	
	Au	Ag	As	Fe	S	$S(SO_4^{2-})$	$S(S^{2-})$	$C_{общ}$	$C_{орг}$	Ca	по массе	по отношению Ca/S^{2-}
	г/т		%								%	т/т
1 и 2	19,2	21	0,92	27,1	28,1	0,17	27,9	0,34	0,15	1,1	-	-
3 и 4	18,2	21	0,90	26,7	26,9	0,13	26,8	0,85	0,15	3,1	5	0,07
5 и 6	16,7	19	1,13	24,0	25,1	0,48	24,6	1,31	0,13	4,2	10	0,14

В рамках пилотных испытаний было выполнено 6 тестов, которые отличались параметрами окисления и расходом добавляемого в исходную шихту известняка: два опыта (опыты 1 и 2) без добавок известняка с окислением в двух режимах – полном (концентрация Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы на выгрузке с автоклава 0,5±0,2 г/дм³) и умеренном ($C(Fe^{2+})$ = 1,5-3,0 г/дм³). Также два опыта при полном и умеренном режимах окисления были выполнены на шихте пробы с добавкой известняка в количестве 5 % от массы концентрата (опыты 3 и 4) и, аналогично, два опыта для шихты с добавкой 10 % известняка (опыты 5 и 6).

Содержание железа и серы в исследуемой пробе составило 27 и 28 %, мышьяка и золота – 0,9 % и 19,2 г/т соответственно. При разубоживании концентрата известняком в количестве 5 и 10 % от массы исходного концентрата происходило снижение содержания железа до 24-27 % и серы – до 25-27 % соответственно. Содержание золота снижалось до 16,7 г/т.

Основным сульфидным минералом исходного материала являлся пирит. Его содержание по результатам рационального состава составляло 53,2 % и при сме-

шивании с известняком снижалось до 48 %. Содержание арсенопирита было невелико, порядка 0,4 %. При этом большая часть мышьяка в концентрате Пионер присутствовала в виде изоморфной примеси в структуре пирита.

Методика проведения пилотных испытаний

Пилотные испытания автоклавного окисления концентрата Пионер с добавками известняка в непрерывном режиме были проведены в автоклавной пилотной установке на базе Опытного цеха по обогащению руд АО «Покровский рудник» в г. Благовещенске.

Концентрат с известняком (если его наличие обусловлено параметрами опыта) для достижения целевого показателя крупности (85 % частиц менее 45 мкм) подвергали мокрому измельчению в шаровой мельнице в течение 240 мин. Измельчённую пульпу с содержанием твёрдого около 50 % переносили в бак питания автоклава.

Автоклавное окисление проводили в горизонтальном титановом автоклаве объёмом 50 дм^3 с 5 перемешивающими устройствами при температуре 225 °С и общем давлении 3,15 МПа. Производительность по твёрдому для опытов 1 и 2 составила 8,9 кг/ч, для опытов 3 и 4 с добавкой известняка– 9,3 кг/ч, 5 и 6 – 9,9 кг/ч. Начальный избыток кислорода для достижения режима полного окисления сульфидов составлял 10 % от стехиометрически необходимого количества и принимался с учётом его степени использования 90 % и чистоты газа (содержание кислорода в кислородо-воздушной смеси (КВС) в баллонах составляло более 99 %). С целью получения заданных условиями опыта индикаторов окисления общий расход кислорода снижали на 5-10 %.

В ходе каждого эксперимента отбирали по 4 пробы разгрузки (Р) автоклава (1 раз в 30 мин). После отбора проб разгрузок производили посекционный пробоотбор из каждой секции автоклава перед завершением его работы (пробы С1, С2, С3 и С4) с целью проведения химического анализа жидкой и твёрдой фаз пульпы.

Каждую пробу пульпы из выгрузки автоклава делили на несколько частей, одну – фильтровали на вакуум-фильтре (Р), вторую – подвергали кондиционированию в лабораторном масштабе при температуре 95 °С в течение 2 часов (РК) или 4 часов (РК4). После чего фильтровали и подвергали химическому анализу жидкие и твёрдые фазы пульп.

Твёрдое с секционного отбора, разгрузок автоклава и после кондиционирования подвергали сорбционному цианированию с целью определения доли цианируемого золота и расхода извести на нейтрализацию до pH 9,5-10,0 ед. при концентрации NaCN 2 г/дм^3 и сорбента Purogold 5 % об. в течение 24 часов.

Основные результаты испытаний

Доля цианируемого золота и степень окисления сульфидной серы во всех опытах оставались на высоком уровне (более 98 %) и не зависели ни от режима окисления (умеренного или интенсивного), ни от удельного расхода добавки известняка в пределах от 50 кг/т до 100 кг/т концентрата. Однако, режим окисления концентрата оказывал влияние на другие немаловажные параметры процесса.

Умеренный режим окисления концентрата Пионер с добавкой $CaCO_3$ от 50 до 100 кг/т, характеризующийся концентрацией Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы на выгрузке из автоклава на уровне 2,0±0,5 г/дм³, обеспечивал минимальные значения выхода твёрдого (рис. 1) и расхода извести на его нейтрализацию перед цианированием (рис. 2).

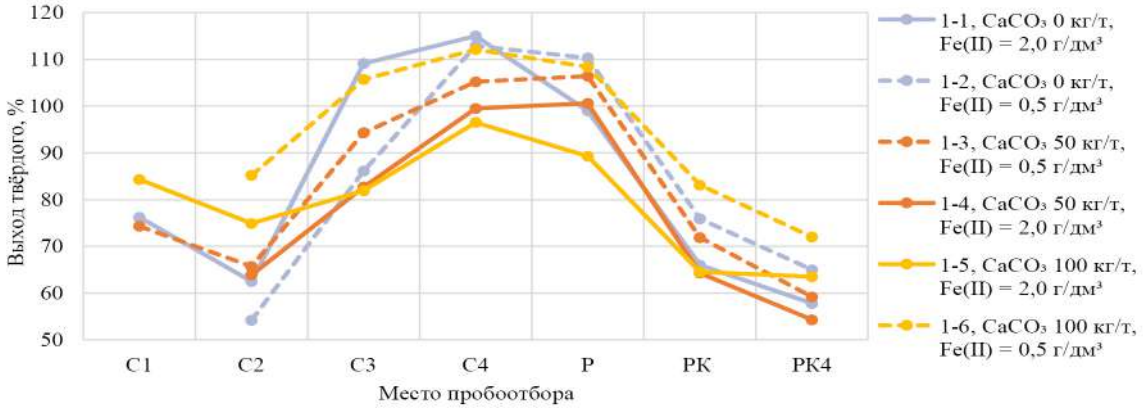


Рис. 1. Изменение выхода твёрдого по секциям автоклава, на выгрузке пульпы и при кондиционировании (C1-C4 – 1-4 секции автоклава; P – разгрузка автоклава; PK и PK4 – кондиционирование в течение 2 и 4 часов разгрузки автоклава)

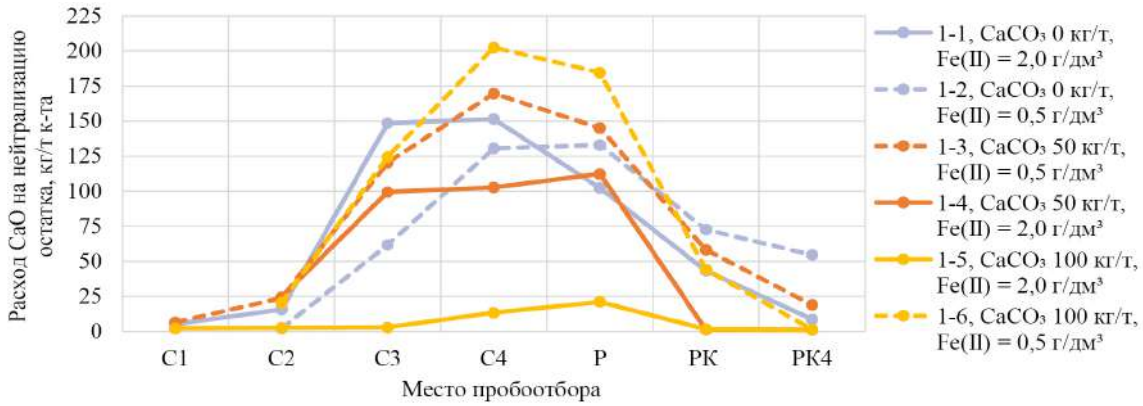


Рис. 2. Расход CaO на нейтрализацию остатков АО перед цианированием (C1-C4 – 1-4 секции автоклава; P – разгрузка автоклава; PK и PK4 – кондиционирование в течение 2 и 4 часов разгрузки автоклава)

Образующиеся в процессе умеренного автоклавного окисления вторичные фазы, по сравнению с опытами в интенсивном режиме, в большей степени подвергались растворению на этапе кондиционирования, по этой причине его продолжительность может быть снижена до 2 часов с сохранением низкого уровня расхода извести на нейтрализацию твёрдого остатка.

Окисление концентрата Пионер с аналогичными добавками известняка в интенсивном режиме (концентрация Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы на выгрузке из автоклава на уровне 0,5±0,2 г/дм³) приводило к кратному увеличению выхода твёрдого и расхода извести на его нейтрализацию.

Процесс окисления концентрата Пионер без добавки известняка характеризовался низкими показателями скорости растворения на этапе кондиционирования вторичных фаз и высоким расходом CaO на их нейтрализацию перед цианированием, поэтому даже при четырёхчасовом кондиционировании не удалось достичь удовлетворительных результатов: удельный расход CaO на нейтрализацию остатка умеренного автоклавного окисления через 2 часа кондиционирования составил 43 кг/т концентрата и снизился до 9 кг/т только при увеличении продолжительности процесса до 4 часов (рис. 3).

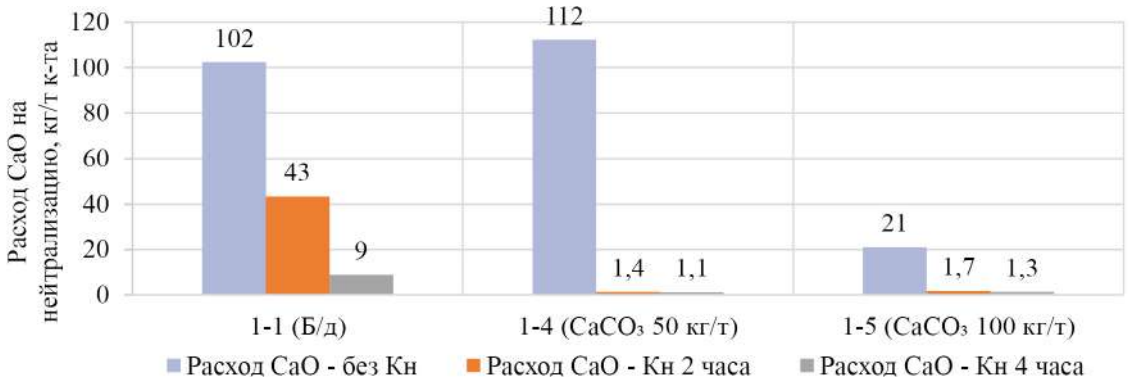


Рис. 3. Расход CaO на нейтрализацию автоклавного остатка в зависимости от расхода $CaCO_3$ в пульпе питания автоклава при различной продолжительности кондиционирования (Кн)

Добавка известняка в шихту питания автоклава с удельным расходом до 50 кг/т в режиме умеренного окисления позволила значительно снизить расход извести на нейтрализацию автоклавного остатка перед цианированием с 43 кг/т до 1,4 кг/т при стандартной двухчасовой продолжительности кондиционирования. Увеличение удельного расхода добавки известняка до 100 кг/т и вовсе привело к кратному сокращению расхода извести на нейтрализацию автоклавного остатка не подвергавшегося кондиционированию со 112 кг/т до 21 кг/т в пересчёте на исходный концентрат, проведение кондиционирования в течение 2 часов позволило снизить расход извести до 1,7 кг/т.

Добавка известняка в количестве 50–100 кг/т сырья способствует снижению кислотности пульпы в автоклаве и изменению фазового состава вторичных соединений, образующихся в процессе окисления сульфидов. По результатам рентгенографических исследований автоклавных остатков продемонстрировано изменение состава вторичных фаз в зависимости от добавки известняка при различной продолжительности кондиционирования. При увеличении добавки $CaCO_3$ до 100 кг/т

возрастает содержание лимонита и гематита (FeOOH-($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) и Fe_2O_3) и снижается количество основного сульфата железа и ярозитов ($FeOH(S,As,P)O_4 \cdot nH_2O$ и $(K,Pb)Fe_3((S,As,P)O_4)_2(OH)_6$).

Список литературы

1. Strauss, J.A. Pressure oxidation in gold circuits: basic ferric arsenate sulphate and basic ferric sulphate behaviour in downstream processing / J.A. Strauss, V. Yahorava, M.A. Gomez // Proceedings COM 2007 hosting World Gold & Nickel Cobalt. Toronto
2. Пучкина В. А. Оценка влияния добавки известняка на вторичные фазы, образующиеся при автоклавном окислении золотосульфидного концентрата Пионер с низким содержанием мышьяка / В. А. Пучкина, Н. А. Кравченко // Современные технологии производства цветных металлов : сборник докладов III Международной научно-практической конференции, посвящённой памяти члена-корреспондента РАН Станислава Степановича Набойченко (Екатеринбург, 23-24 мая 2025 г.). - Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2025. - С. 273-278.
3. Formation of iron hydroxysulphate phases in the hematite process by hydrolysis of ferric sulphate / C. Li, C. Wei, S. Yi, G. Fan, Z. Deng, X. Li, M. Li // Hydrometallurgy. - 2019. - Vol. 189. - P. 105112. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105112
4. Gomez, M.A. Hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from $Fe_2(SO_4)_3$–As_2O_5–H_2SO_4 solutions / M.A. Gomez // Hydrometallurgy. - 2011. - Vol. 107. - P. 74–90. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.01.007
5. Thermodynamic analysis and in situ PXRD study of mineralogy phase transformation of arsenopyrite in acid pressure oxidation / Y. Liu, F. Xia, Y. Yang, M. Chen // Minerals Engineering. - 2024. - Vol. 205. - P. 108486. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108486
6. Седельникова, Г. В. Автоклавное окисление упорных золотосульфидных концентратов в Российской Федерации. Теория и практика последних пяти лет / Г. В. Седельникова, А. В. Курков, К. М. Смирнов // Цветные металлы. - 2016. - №8. - С. 24-32. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.03
7. Влияние кондиционирования автоклавной пульпы на показатели автоклавно-гидрометаллургической переработки упорного золотосульфидного сырья / А. С. Завалюев, Д. А. Рогожников, И. В. Фоменко, С. И. Лях // Цветные металлы. - 2023. - №1. - С 44-50. DOI: 10.17580/tsm.2023.01.05
8. Fleming, C. A. Basic iron sulphate – a potential killer in the processing of refractory gold concentrates by pressure oxidation / C. A. Fleming // Minerals & Metallurgical processing. -2010. - Vol. 27, №2. - P. 81-88. DOI: 10.1007/bf03402383
9. Ng, W. S. The effect of curing on arsenic precipitation and kinetic study of pressure oxidation of pyrite and arsenopyrite / W. S. Ng, Y. Liu, M. Chen // Minerals Engineering. - 2022. - Vol. 185. - P. 107675. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107675
10. Пучкина В. А. Оценка возможности изменения вторичных фаз при добавке известняка в периодическом режиме, моделирующем процесс непрерывного автоклавного окисления / В. А. Пучкина, Н. А. Кравченко // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья: сборник докладов международной конференции (Екатеринбург, 29 сентября – 04 октября 2025 г.). - Екатеринбург : Изд-во «Форт-Диалог Исеть», 2025. - С. 171-174.

БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СУРЬМЫ

А.Г. Булаев[*], *А.В. Артыкова, В.С. Меламуд, А.В. Марданов*

ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия
bulaev.inmi@yandex.ru

Были проведены лабораторные испытания по биоокислению, щелочно-сульфидному выщелачиванию и цианированию золото-сурьмяного концентрата. Было показано, что биоокисление увеличивало извлечение золота из концентрата цианированием с 10 до 72%. Щелочно-сульфидное выщелачивание позволило извлечь из концентрата и кеков его биоокисления до 99% сурьмы, но при этом снижало степень извлечения золота.

Ключевые слова: *биогидрометаллургическая переработка; сульфидный золотосодержащий концентрат; высокое содержание сурьмы; биоокисление; щелочно-сульфидное выщелачивание; цианирование; извлечение золота; извлечение сурьмы*

BIOHYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SULFIDE GOLD-BEARING CONCENTRATE WITH A HIGH ANTIMONY CONTENT

A.G. Bulaev[*], *A.V. Artykova, V.S. Melamud, A.V. Mardanov*

Research Center of Biotechnology RAS, Moscow, Russia
bulaev.inmi@yandex.ru

Laboratory tests on biooxidation, alkaline sulfide leaching, and cyanidation of gold-antimony concentrate were conducted. Biooxidation was shown to increase gold recovery from concentrate by cyanidation from 10 to 72%. Alkaline sulfide leaching allowed for the recovery of up to 99% of antimony from the concentrate and biooxidation products, but reduced gold recovery.

Keywords: *biohydrometallurgical processing; sulfide gold-bearing concentrate; high antimony content; biooxidation; alkaline-sulfide leaching; cyanidation; gold recovery; antimony recovery*

Введение

Реакторное биоокисление, в основе которого лежит процесс окисления сульфидных минералов аэробными ацидофильными железо- и сероокисляющими микроорганизмами, успешно применяется для повышения извлечения золота из упорных пирит-арсенопиритных и пирротин содержащих упорных концентра-

тов [1]. Деструкция сульфидных минералов, которая сопровождается вскрытием золота, позволяет значительно увеличить извлечение золота цианированием, что обеспечило технологии широкое распространение в мировой практике [1].

Переработка упорных сульфидных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием сурьмы – это актуальная проблема, так как сульфидные руды с высоким содержанием сурьмы – распространенный тип сырья благородных металлов, а минералы сурьмы (например, антимонит) являются цианисидами и увеличивают расходы цианида при извлечении драгоценных металлов [2].

Применение традиционных биогидрометаллургических методов не позволяет достичь глубокой деструкции сульфидных минералов сурьмы, что препятствует эффективному удалению этого элемента из перерабатываемого сырья. Кроме того, сурьма в процессе биоокисления практически не переходит в жидкую фазу и накапливается в биокеке.

С целью деструкции сурьмянистых минералов и повышения вскрытия золота может быть использована технология щелочно-сульфидного выщелачивания [3], однако данная технология не позволяет проводить деструкцию пирита и арсенопирита. В работе [4] была предложена комбинированная технологическая схема для переработки сульфидного концентрата, содержащего антимонит, пирит и арсенопирит, которая включала стадии щелочно-сульфидного и азотнокислого выщелачивания для удаления сурьмы и вскрытия золота. Несмотря на результаты, полученные в работе [4], необходимо отметить, что технология азотнокислого выщелачивания практически не используется в промышленном масштабе из-за высокой себестоимости.

Целью данной работы было исследовать влияние на извлечения золота из золото-сурьмяного концентрата биоокисления и щелочно-сульфидного выщелачивания, а также комбинированной обработки концентрата, которая включала стадии биоокисления и последующего удаления сурьмы.

Материалы и методы

В экспериментах использовали сульфидный концентрат, основными сульфидными минералами которого были пирит, арсенопирит и антимонит, также концентрат содержал кварц и мусковит (Таблица 1). Концентрат содержал: сульфидного железа (Fe_s) – 24,8%, сульфидного мышьяка (As_s) –12,8%, сурьмы – 6.2%, золота 36,7 г/т.

Процесс биоокисления проводили в периодическом режиме в лабораторных реакторах при 40°С и плотности пульпы (Т : Ж) 1 : 5. Процесс биоокисления проводили в трех реакторах параллельно, в реакторе 1 продолжительность биоокисления составила 60 сут, в реакторе 2 – 40 сут, в реакторе 3 – 20 сут. В качестве

инокулята использовали смешанную пульпу биореакторов, полученную в процессе биоокисления пирит-арсенопиритного концентрата [5]. Состав инокулята и микробных популяций биореакторов определяли с помощью высокпроизводительного секвенирования фрагментов генов 16S рРНК.

Таблица 1.

Минеральный состав концентрата по данным рентгенодифракционного анализа

Минерал	Содержание, %
Пирит	29,2
Арсенопирит	12,1
Антимонит	5,0
Мусковит	36,5
Кварц	17,2

Концентрат и кеки биоокисления подвергали щелочно-сульфидному выщелачиванию при следующих условиях: температура 50°С, Т : Ж 1 : 5, продолжительность – 5 часов, концентрация Na_2S – 0,6 М, NaOH – 0,5 М.

Концентрат, биокеки и кеки щелочно-сульфидного выщелачивания подвергали цианированию при следующих условиях: Т : Ж 1 : 5, соотношение угля к твердой фазе 1 : 10, pH 10,5–11, концентрация цианида 2 г/л, продолжительность 48 ч.

Для анализа активности процесса биоокисления отбирали пробы жидкой фазы пульпы реакторов, в которых определяли pH, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), содержание двух- и трехвалентного железа с помощью трилонометрического титрования. Концентрацию мышьяка и сурьмы в пробах жидкой фазы определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра КВАНТ-2мт (Кортэк, Россия). Содержание железа, мышьяка и серы в пробах твердой фазы проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo ARL Perform'x Sequential XFRF (Thermo Fisher Scientific, США). Определение минерального состава концентрата и продуктов биоокисления проводилось на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 D/MAX-RC.

Результаты

Состав микробной популяции постепенно изменялся в процессе биоокисления. В начале процесса была высока доля бактерий родов *Sulfobacillus* и *Acidithiobacillus*, тогда как после 30 сут возрастала доля железоокисляющих архей рода *Ferroplasma* (Рис. 1).

В процессе биоокисления в жидкой фазе пульпы увеличивалась концентрация железа и мышьяка, что демонстрировало постепенное выщелачивание сульфидных минералов (Рис. 2). При этом содержание ионов Fe^{2+} оставалось высоким на

протяжении всего процесса (4,6 г/л на 60 сут процесса), что указывало на относительно низкую интенсивность процесса окисления.

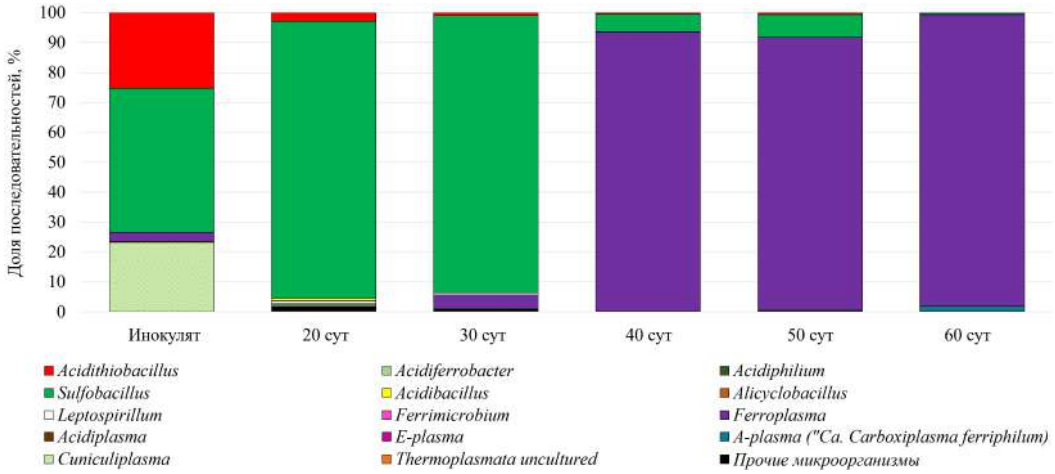


Рис. 1. Состава микробной популяции в процессе биоокисления

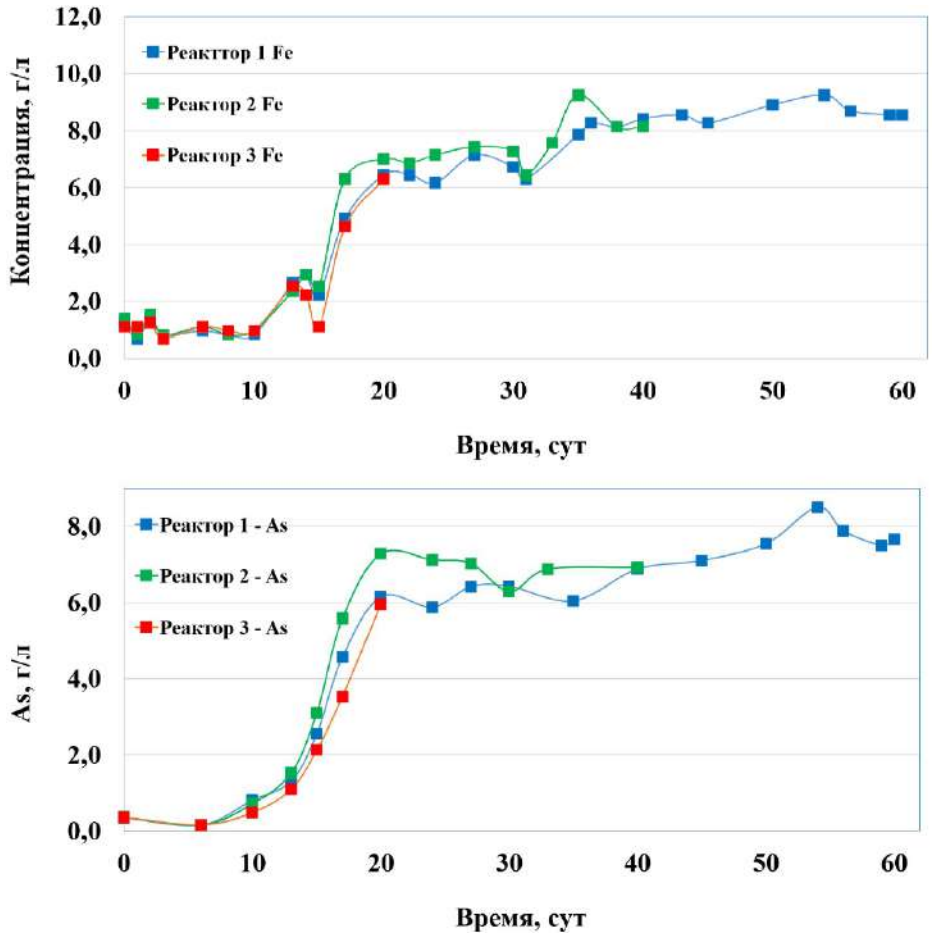


Рис. 2. Изменение концентрации железа и мышьяка в жидкой фазе пульпы в процессе биоокисления

В результате биоокисления было окислено до 83% арсенопирита, и до 27% пирита, при этом окисление сульфидных минералов зависело от продолжительности процесса (Табл. 2). Биоокисление позволило во всех случаях повысить извлечение

золота цианированием в несколько раз, но оно не превысило 72%. Кроме того, было показано, что содержание сурьмы в биокеках возросло по сравнению с концентратом (с 6.2 до 9.4–10.0%), а концентрация сурьмы в жидкой фазе пульпы реакторов биоокисления не превышала 35 мг/л.

Таблица 2.

Результаты биоокисления концентрата и извлечение золота цианированием из концентрата и биокеков

Продолжительность процесса биоокисления, сут.	Окисление, %		Извлечение золота цианированием, %	Расход цианида, кг/т
	Арсенопирит (FeAsS)	Пирит (FeS_2)		
0 (концентрат)	-	-	10,6±2,2	37,0±1,5
20	54,5±0,9	1,1±0,9	39,5±5,1	37,2±1,2
40	72,3±0,7	19,0±0,8	61,4±4,3	41,8±0
60	82,8±0,5	26,8±0,8	72,6±2,5	45,6±0

Результаты щелочно-сульфидного выщелачивания представлены в Табл. 3. Было показано, что щелочно-сульфидное выщелачивание позволило извлечь большую часть сурьмы как из концентрата, так и из биокеков, приводя к снижению ее содержания в твердых продуктах до 0,16–0,27%. На извлечение золота из концентрата щелочно-сульфидное выщелачивание фактически не повлияло, тогда как извлечение из биокеков снижалось в 1,8–2,3 раза. Кроме того, в некоторых случаях увеличивался расход цианида на выщелачивание, что указывало на содержание в кеках компонентов, реагирующих с цианид-ионом.

Таблица 3.

Результаты щелочно-сульфидного выщелачивания и извлечение золота цианированием из кеков

Продукт	Извлечение сурьмы, %	Извлечение золота цианированием, %	Расход цианида, кг/т
Концентрат	99,8	9,1±2,5	37,0±1,5
Биокек (20 сут биоокисления)	97,7	17,5±2,2	51,4±2,4
Биокек (40 сут биоокисления)	98,0	30,5±2,7	52,2±1,2
Биокек (60 сут биоокисления)	98,7	41,5±9,3	47,1±0

Таким образом, результаты данной работы показывают, что биоокисление позволило увеличить извлечение золота цианированием, тогда как щелочно-сульфидное выщелачивание позволило достигать практически полного извлечения сурьмы как из концентрата, так и из биокеков, однако приводило к уменьшению извлечения золота цианированием. Причиной такого снижение может быть пассивация поверхности частиц биокеков из-за осаждения образующихся полисульфидов, антимонатов

и гидроксидов железа. Полученные результаты показывают, что для разработки комбинированной схемы переработки упорных концентратов, содержащих пирит, арсенопирит и антимонит, необходимы дальнейшие исследования, в частности эксперименты по биоокислению кеков сульфидного выщелачиванию концентратов, чтобы избежать проблем, вызванных накоплением в твердой фазе продуктов сульфидного выщелачивания и пассивацией поверхности частиц биокека.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-64-00019-П (https://rscf.ru/project/21-64-00019/).

Список литературы

1. Van Niekerk J.A., van Buuren C.B., Olivier J.W. Bioprocessing of refractory gold ores: the BIOX, MesoTHERM, and ASTER processes. In: Biomining Technologies: Springer, 2023: 67–88.
2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: монография: 2 т.: Иргиредмет, 1999. 452 с.
3. Zhang F., Cui Y., He X., Lv C., Li L., Zhang J., Nan, J. Selective alkaline leaching of antimony from Low-grade refractory gold ores and process optimization. Minerals Engineering. 2023;201:108253.
4. Rusalev R., Rogozhnikov D., Dizer O., Golovkin D., Karimov K. Development of a two-stage hydrometallurgical process for gold–antimony concentrate treatment from the Olimpiadinskoe deposit. Materials. 2023;16:4767.
5. Diubar A.M., Artykova A.V., Kolosov A.V., Beletski A.V., Kadnikov V.V., Melamud V.S., Mardanov A.V., Bulaev A.G. Biooxidation of a refractory gold-bearing concentrate at decreased retention time. Microbiology. 2024;93:S121–S125.

АНАЛИЗ ТИПОВ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД, И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ЕГО ПЕРЕРАБОТКЕ В МИРОВОЙ ПРАКТИКЕ

В.В. Щербинин

Институт цветных металлов Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия
vlads4761@gmail.com

Проведен глобальный анализ типов техногенного сырья золотоизвлекательных фабрик. Составлена сравнительная таблица основных типов отходов, их объемов и сложностей переработки. Описан мировой опыт переработки хвостов флотации, гравитации и исторических отвалов. Обосновано, что на сегодняшний день хвосты сорбционного выщелачивания являются наиболее важным типом техногенного сырья. Приведены текстовые описания технологических схем и сравнительная таблица методов их переработки с указанием реальных предприятий-аналогов. Рассмотрены пути усовершенствования процессов доизвлечения, включая флотацию хвостов сорбции, хлорирующий обжиг с улавливанием из газовой фазы, а также проанализирован эволюционный опыт отмывки хвостов в щелочных растворах. Проведена технико-экономическая оценка перспективных методов.

Ключевые слова: *техногенное сырье; хвосты сорбционного выщелачивания; биоокисление; автоклавное окисление; упорное золото; тонкая вкрапленность; хлорирующий обжиг; щелочная отмывка*

ANALYSIS OF TYPES OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS PRODUCED DURING THE PROCESSING OF GOLD-CONTAINING ORE AND TECHNOLOGICAL APPROACHES TO ITS PROCESSING IN GLOBAL PRACTICE

V.V. Shcherbinin

Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
vlads4761@gmail.com

A global analysis of the types of technogenic raw materials of gold extraction plants was carried out. A comparative table of the main types of waste, their volumes and processing difficulties was compiled. The global experience of processing flotation, gravity and historical tailings is described. It is substantiated that today carbon-in-leach/carbon-in-pulp (CIL/CIP) tailings are the most important type of technogenic raw material. Textual descriptions of technological schemes and a comparative table of their processing methods with reference to real analogue enterprises are presented. The ways

to improve the recovery processes are considered, including flotation of sorption tailings, chlorinating roasting with capture from the gas phase, and the evolutionary experience of tailings washing in alkaline solutions is analyzed. A technical and economic assessment of promising methods was carried out.

Keywords: *technogenic raw materials; CIL/CIP tailings; bio-oxidation; autoclave oxidation; refractory gold; fine dissemination; chlorinating roasting; alkaline washing*

Введение

Истощение запасов легкообогатимых коренных руд вынуждает золотодобывающую отрасль вовлекать в передел техногенные минеральные ресурсы. Ресурсный потенциал таких объектов в мире исчисляется миллиардами тонн. При этом отходы обогащения относятся к высокоопасным веществам, что предопределяет не только экономическую, но и критическую экологическую значимость их переработки [1,2]. Цель данной работы – анализ мирового опыта обращения с техногенным сырьем, классификация его типов и выработка оптимальных технологических приемов переработки наиболее актуального его вида.

1. Классификация и характеристика техногенного сырья

В зависимости от технологического передела, на золотодобывающих предприятиях формируются различные типы техногенных отходов. Их сравнительная характеристика приведена в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика типов техногенного сырья ЗИФ

Тип техногенного сырья	Среднее содержание Au, г/т	Оценочные объемы запасов (мировые)	Основные сложности в переработке
Хвосты флотации	0,5 – 1,5	> 1,5 млрд т	Тонкая вкрапленность, сростки с силикатами, необходимость ультратонкого измельчения.
Хвосты гравитации	0,3 – 0,8	> 300 млн т	Наличие шламов, механические потери крупного золота, необходимость доизмельчения.
Хвосты сорбционного выщелачивания (CIL/CIP	0,3 – 1,2	> 2,5 млрд т	Упорность (золото в сульфидах), эффект «preg-robbing» (сорбция углеродом), токсичность остаточных цианидов.
Исторические (лежалые) хвосты	0,2 – 0,8	> 6 млрд т	Литологическая неоднородность, окисление, переход золота в коллоидные формы, высокие риски для окружающей среды.

Примечание: Объемы оценены на основе агрегированных данных отраслевых отчетов [3, 4].

2. Мировой опыт переработки различных типов техногенных отходов

Опыт переработки хвостов флотации в мировой практике преимущественно сводится к их перечистке. Для раскрытия сростков применяется стадия ультратон-

кого измельчения (например, в мельницах IsaMill или Vertimill) с последующей повторной флотацией или интенсивным цианированием.

Наибольшее распространение получили две технологии:

– IsaMill™(Glencore Technology, Австралия) – горизонтальная мельница тонкого измельчения мощностью от 75 кВт до 3,8 МВт. Уникальная открытая схема работы обеспечивает 100% точное масштабирование и высокую энергоэффективность. На сегодняшний день в мире эксплуатируется более 157 установок IsaMill™ в 23 странах, включая предприятия Newmont, Barrick, Evolution Mining [5].
– Vertimill®(Metso, Финляндия) – вертикальная гравитационная мельница с перемешиванием. Обеспечивает энергоэффективность на 40% выше по сравнению с традиционными шаровыми мельницами и занимает на 50% меньше площади. Новейшая модель Vertimill 7000 (запущена в 2024 г.) имеет мощность до 7000 кВт. Опыт успешной эксплуатации – более 40 лет [5].

Обе технологии позволяют достигать крупности помола P80 = 10–20 мкм, что критически важно для раскрытия сростков и последующего извлечения золота. На фабриках Австралии (Newmont) и Канады (Barrick) хвосты флотации часто классифицируют, возвращая пески на флотацию, а шламы подвергают агломерации или кучному выщелачиванию [5].

Переработка хвостов гравитации обычно интегрирована в основной цикл: они поступают на цианирование. Если в них повышено содержание сульфидов, применяется флотация. На некоторых предприятиях хвосты гравитации переизмельчаются для извлечения тонкого золота, при этом для борьбы с шламами используются специальные флотореагенты и сгустители [6].

Биоразложение цианидов при переработке исторических хвостов. Для экологической детоксикации хвостов кучного выщелачивания применяется биологическое разложение цианидов с использованием бактерий родов Pseudomonas, Bacillus, Rhodococcus:

$$2CN^- + 4H_2O + O_2 \rightarrow 2HCO_3^- + 2NH_4^+ \quad (1)$$

Промышленные примеры:

- Homestake Mine (США, с 1980-х) – пионер технологии (Pseudomonas paucimobilis);
- AngloGold Ashanti (ЮАР) – технология Aster™ (Mintek);
- НГМК (Узбекистан) – штаммы Bacillus cereus;
- Предприятия Колумбии и Перу (Pseudomonas fluorescens).

Преимущества: себестоимость в разы ниже химических реагентов, способность разрушать тиоцианаты (SCN), безопасность для кучного выщелачивания [8, 33, 34].

3. Доминирование хвостов сорбционного выщелачивания

Анализ показывает, что на сегодняшний день хвосты сорбционного выщелачивания (CIL/CIP) являются наиболее важным и проблемным типом техногенного сырья. Это обусловлено глобальным сдвигом в минерально-сырьевой базе в сторону упорных (трудноизвлекаемых) руд, где золото находится в виде тонкой вкрапленности в сульфидах или связано с углеродистым веществом [9].

Ярким примером формирования специфических хвостов сорбции является опыт ведущих мировых и отечественных предприятий:

- Олимпиадинская ЗИФ (ПО «Полюс», Россия): Перерабатывает упорные руды. Технологический цикл включает гравитационное обогащение, флотацию сульфидов, их биоокисление и последующее цианирование. Хвосты, формирующиеся после стадии CIL, содержат остаточное золото в виде микровключений в пирите и арсенопирите, а также механически захваченное углеродистым веществом руды.
- Амурский гидрометаллургический комбинат (АГК, Россия): Введен в эксплуатацию для переработки двойного упорного сырья (сульфиды + углерод). Хвосты сорбции АГК представляют собой сложный объект для доизвлечения из-за высокой остаточной сорбционной активности (preg-robbing) и наличия упорного золота в пирит-арсенопиритной ассоциации [10].
- Zijin Mining (Китай, месторождения Цзиньшань и др.): При переработке упорных руд с высоким содержанием мышьяка и углерода формируются хвосты, где значительная часть золота теряется из-за эффекта preg-robbing и недостаточного вскрытия сульфидной матрицы, что требует применения комбинированных схем предварительного окисления [11].
- Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК, Узбекистан, месторождение Мурунтау): Перерабатывает огромные объемы упорных руд. Хвосты сорбции характеризуются тонкой вкрапленностью золота в арсенопирите и пирите, а также наличием растворимых потерь, что стимулирует внедрение технологий автоклавного окисления и повторной переработки исторических отвалов [7,12].

4. Технологические подходы к переработке хвостов сорбционного выщелачивания

Для доизвлечения золота из хвостов CIL/CIP применяются специфические методы. Ниже приведены текстовые описания основных технологических схем:

1. Ультратонкое измельчение + интенсивное цианирование: Хвосты CIL -> Сгущение -> Ультратонкое измельчение (IsaMill) до 80% класса -10 мкм -> Интенсивное цианирование -> Сорбция.

2. Биоокисление: Хвосты -> Сгущение -> Реакторы биоокисления (T=40–50 °C, аэрация) -> Нейтрализация -> Цианирование -> CIL.
3. Автоклавное окисление: Хвосты -> Сгущение -> Автоклав (T=200–230 °C, P=15–20 атм) -> Сброс давления -> Нейтрализация -> Цианирование.
4. Обжиг: Хвосты (после фильтрации) -> Сушка -> Обжиг (T=600–800 °C) -> Охлаждение -> Цианирование.
5. Сорбционное выщелачивание (для лежалых хвостов): Массив лежалых хвостов -> Бурение скважин -> Подача реагента -> Сбор продуктивных растворов -> Сорбция.

Сравнительная характеристика методов представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Сравнительная характеристика методов переработки хвостов сорбционного выщелачивания

Способ переработки	Извлечение Au, %	Продолжительность цикла	Количество в основных операций	Эксплуатационные затраты	Предприятия (мировая практика)
Ультратонкое измельчение + Интенсивное цианирование	40 – 60	24 – 48 ч	3	Средние. Высокие затраты на электроэнергию и цианид.	Fosterville (Австралия); Macraes (Новая Зеландия)
Биоокисление + Цианирование	75 – 90	5 – 7 сут + 24 ч	5	Высокие. Затраты на аэрацию, питание бактерий, нейтрализацию.	Olimpiada (Россия); АГК (Россия); Fairview (ЮАР)
Автоклавное окисление + Цианирование	85 – 95	1 – 2 ч + 24 ч	4	Очень высокие. Критические затраты на энергию (пар) и кислоту.	Macraes (Новая Зеландия); Youanmi (Австралия)
Обжиг + Цианирование	80 – 92	1 – 2 ч + 24 ч	4	Высокие. Затраты на топливо, утилизация выбросов (SO2, As).	Мурунтау (Узбекистан); Getchell (США - исторически)
Сорбционное выщелачивание	50 – 70	3 – 12 мес.	2	Низкие. Нет затрат на измельчение и транспортировку массива.	Zarafshan (Узбекистан); Jerritt Canyon (США)

5. Анализ достоинств и недостатков способов переработки

Ультратонкое измельчение не вскрывает упорное золото, заключенное в кристаллической решетке сульфидов, а лишь снижает механические потери. Затраты на электроэнергию при измельчении до 10–20 мкм остаются критически высокими. Биоокисление признано наиболее перспективным и экологичным методом для упорных хвостов [13]. К его достоинствам относятся отсутствие вредных газообразных выбросов и умеренные температуры. Недостатками являются высокая чувствительность бактерий к токсичным ионам и длительность технологического цикла. Автоклавное окисление обеспечивает максимальное извлечение, но тре-

бует экстремально высоких капитальных затрат и использования дорогостоящего оборудования, работающего под давлением и при высоких температурах [14]. Обжиг применяется все реже из-за колоссальных экологических рисков и высоких затрат на газоочистку [15]. Сорбционное выщелачивание идеально для исторических лежалых хвостов. Его безусловное достоинство – отсутствие затрат на горнотранспортные работы. Недостатком является крайне низкая скорость процесса и сложность контроля гидрогеологической обстановки.

6. Пути усовершенствования процессов доизвлечения

Существующие базовые технологии не всегда полностью решают проблему потерь. В современной практике применяются следующие приемы усовершенствования:

1. Флотационное обогащение хвостов сорбции. Позволяет концентрировать сульфидную фракцию перед ее направлением на дорогостоящее окислительное вскрытие. Использование специализированных коллекторов позволяет извлекать из хвостов CIL/CIP до 60–70% остаточного золота в сульфидный концентрат, значительно сокращая объем материала, направляемого на окисление [16].
2. Применение генераторов водовоздушной микроэмульсии. Позволяет получать пузырьки воздуха размером не более 50 мкм, что критически важно для эффективной флотации ультратонких классов золота (<10 мкм) [17].
3. Использование селективных композиционных реагентов. Применение реагентов серии КС (КС-1, КС-2, КС-3) повышает извлечение золота в концентрат на 10–13,7 %, а расход реагента снижается на 30–33 % [18].
4. Флотоклассификация (флэш-флотация). Позволяет разделять хвосты по плотности и крупности, возвращая на доизвлечение только наиболее ценные фракции. Принципиальное отличие от традиционной флотации заключается в совмещении процессов флотации и гидравлической классификации в одном аппарате, расположенном непосредственно в цикле измельчения [26,27]. В отличие от обычной флотации (плотность пульпы 28–30 %), флотоклассификация работает при плотности 60 % с грубым помолом (пески гидроциклонов), обеспечивая мгновенное извлечение (секунды) освобожденного золота до его переизмельчения [19].

Промышленное применение: Metso SkimAir® (Финляндия), TEMP FLASH (Россия) [34]. На предприятии «Полюс» (Наталка, Россия) внедрение флэш-флотации в 2021 г. позволило достичь извлечения золота до 74,3 % и увеличить пропускную способность мельниц на 10–15 % [19, 30, 31].

5. Термохимическая переработка с использованием хлораммонийных реагентов. Двухстадийный процесс вскрытия лежалых хвостов при температурах 200–250 °C с применением хлорида аммония (NH_4Cl):

- 1 стадия: разрушение сульфидной матрицы (пирита) NH_4Cl;
- 2 стадия: добавление окислителя для извлечения золота.

Данный метод также не имеет промышленной реализации и исследуется на примере хвостохранилища АО «Учалинский ГОК» (Россия) учеными МГТУ им. Г.И. Носова [20, 28, 29].

Преимущества метода:

- отсутствие использования токсичного газообразного хлора;
- нет выбросов SO_2 (в отличие от обжига);
- комплексное извлечение Au, Ag, Fe, Cu, Zn.

Однако технология находится на стадии опытно-промышленных испытаний и требует дальнейшего масштабирования.

6. Хлорирующий обжиг с улавливанием золота из газовой фазы. При температурах 400–600 °C с добавлением $CaCl_2$ или NaCl золото переходит в летучие хлориды ($AuCl_3$), которые возгоняются. Последующее улавливание осуществляется в системе пылеулавливания и скрубберах. Важно отметить, что данный метод на сегодняшний день не имеет промышленной реализации находится на стадии лабораторных исследований, патентных разработок и опытно-промышленных испытаний [21,22,32–34].

Основные сдерживающие факторы:

- экстремальная коррозионная активность газовой среды (800–1100 °C);
- экологические риски (выделение газообразного хлора и летучих хлоридов);
- высокие капитальные затраты на системы газоочистки.

Вместо хлорирующего обжига предприятия предпочитают более освоенные методы: автоклавное окисление, биоокисление или классический окислительный обжиг.

7. Технико-экономическая оценка перспектив внедрения методов усовершенствования

Для выбора оптимальной стратегии модернизации ЗИФ необходимо провести комплексную оценку предлагаемых методов усовершенствования.

7.1. Флотационные и физико-химические методы

- Достоинства: Относительно низкие капитальные затраты . Методы позволяют концентрировать сульфидную фракцию, сокращая объем материала для окисления.
- Недостатки: Высокая чувствительность флотации к наличию шламов и остаточных цианидов в хвостах сорбции.
- Технологические перспективы: Наиболее перспективно внедрение флотоклассификации и флотации хвостов сорбции в качестве предварительной стадии перед био- или автоклавным окислением.

- Экономические перспективы: Высокая рентабельность и короткий срок окупаемости. Экономический эффект достигается за счет резкого снижения эксплуатационных затрат на стадии окисления (меньше объем пульпы – ниже затраты на энергию и реагенты).

7.2. Пирометаллургические методы (Хлорирующий обжиг)

- Достоинства: Прямой переход золота в газовую фазу, что исключает стадию жидкостного цианирования и проблему preg-robbing. Высокая степень извлечения из упорных углеродисто-сульфидных хвостов.
- Недостатки: Экстремально высокая коррозионная активность газовой среды. Сложность организации эффективной системы газоочистки.
- Технологические перспективы: Требует масштабирования многоступенчатых систем пылеулавливания. Перспективна для локальных кластеров, где гидрометаллургические методы неэффективны.
- Экономические перспективы: Очень высокие капитальные затраты. Однако эксплуатационные затраты на стадии выщелачивания стремится к нулю. Экономически оправдано только на предприятиях с колоссальными объемами переработки.

7.3. Гидрометаллургические методы (Отмывка в щелочных растворах)

Фундаментальные работы С.В. Муллова заложили основу понимания кинетики отмывки растворимых золото-цианистых комплексов и деструкции свободных цианидов [23]. Классическая щелочная отмывка позволяла доизвлекать до 5–10 % золота и снижать токсичность стоков.

- Достоинства: Обеспечение экологической безопасности (глубокая деструкция токсичных цианидов). Дополнительное доизвлечение золота.
- Недостатки: Увеличение объема жидкой фазы, необходимость постоянного расхода реагентов.
- Технологические перспективы: Эволюция идет от простой водно-щелочной отмывки к комплексным системам (INCO SO2/воздух, щелочное хлорирование, Helix/PEROX) с полным замкнутым водооборотом [24, 25].
- Экономические перспективы: Прямой эффект формируется за счет доизвлечения металла и экономии на подпитке цикла свежей водой. Косвенный эффект – избежание экологических штрафов.

7.4. Флотоклассификация

- Достоинства: Минимизация переизмельчения золота, увеличение пропускной способности мельниц на 10–15 %, извлечение крупного свободного золота (до 48,3 % в одной стадии) [30, 31].

- Недостатки: Требует точной настройки цикла измельчения, чувствительна к гранулометрическому составу питания.
- Технологические перспективы: Наиболее перспективна как предварительная стадия перед основной флотацией или окислением для сокращения объема материала.
- Экономические перспективы: Высокая рентабельность, короткий срок окупаемости (1–2 года). Экономический эффект достигается за счет увеличения производительности и снижения энергозатрат на измельчение.

Заключение

Анализ мировой и отечественной практики подтверждает, что хвосты сорбционного выщелачивания являются наиболее значимым техногенным ресурсом. Базовым методом для активных упорных хвостов остается биоокисление, однако максимальный экономический эффект достигается при его комбинации с предварительной флотацией или флотоклассификацией, позволяющей извлекать золото до его переизмельчения. Для исторических массивов оптимальным решением выступает скважинное выщелачивание с биоразложением цианидов.

Перспективы развития отрасли связаны с внедрением комбинированных схем. При этом необходимо четко разграничивать промышленно освоенные технологии (биокисление, автоклавное окисление, флэш-флотация) и методы, находящиеся на стадии лабораторных исследований (хлорирующий обжиг, хлораммонийное спекание), что позволяет избежать неоправданных капитальных затрат и сосредоточиться на рентабельных решениях.

Список литературы

1. Adams M.D. Gold Ore Processing: Project Development and Operations. 2nd ed. Elsevier, 2016. 984 p.
2. Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. 2nd ed. Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2006. 656 p.
3. Deschênes G., Ghali E., Guo X. Processing of gold ores and concentrates. In: Gold Ore Processing. Elsevier, 2016. P. 541-562.
4. AngloGold Ashanti. Mine Waste Solutions: Tailings Retreatment Project. Annual Sustainability Report. 2022. URL: https://www.anglogoldashacomnti./ (дата обращения: 10.05.2024).
5. Deschênes G., et al. Characterization and leaching of gold flotation tailings using cyanide and alternatives // Minerals Engineering. 2018. Vol. 127. P. 134-140.
6. Шадрунова И.В., Провалов С.А., Горлова О.Е. Выбор и обоснование технологических приемов глубокой и полной переработки лежалых хвостов ЗИФ // Труды Конгресса... Екатеринбург: УрО РАН, 2014. С. 119–124.

7. Khudaybergenov I., et al. Technology of refractory gold ores processing at Muruntau gold mine (Uzbekistan) // IOP Conference Series. 2019. Vol. 687. P. 1-8.
8. Newmont Corporation. Boddington Gold Mine: Tailings Management Plan. Technical Report. 2021. URL: https://www.newmont.com/ (дата обращения: 12.05.2024).
9. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Абрютина Д.В. Технология переработки золотосодержащего сырья. М.: МИСиС, 2011. 328 с.
10. Логвинов А.А., Бочаров В.А. Биоокисление упорных золотосодержащих концентратов на Олимпиадинском месторождении // Цветные металлы. 2015. № 4. С. 45-50.
11. Бекчурина Е.А., Медяник Н.Л. Современные технологии переработки упорных золотосодержащих руд // Горный журнал. 2017. № 8. С. 62-66.
12. Ellis S., Groom C., Sharman J. The development of the BIOX process // Journal of the SAIMM. 2002. P. 1-12.
13. Dunn A.C., Chamberlain I. Roasting of refractory gold ores // Gold Ore Processing. Elsevier, 2016. P. 611-624.
14. Каковский И.А., Губайловский В.В. Кинетика растворения золота в водных растворах, содержащих хлор // Известия АН СССР. Металлы. 1973. № 6. С. 106–111.
15. Игнаткина В.А., Абрютина Д.В. Особенности флотации хвостов цианирования упорных золотосодержащих руд // Обогащение руд. 2015. № 2. С. 22-27.
16. Семушкина Л.В. и др. Переработка техногенного сырья с применением нового оборудования и флотореагентов // Плаксинские чтения – 2017. Красноярск, 2017. С. 367–369.
17. Тусупбаев Н.К. и др. Переработка золотосодержащих хвостов гравитации с применением композиционных реагентов // Плаксинские чтения – 2017. С. 154–156.
18. Морозов Ю.П., Бекчурина Е.А. Перспективы переработки хвостов обогащения с использованием флотоклассификации // Плаксинские чтения – 2017. С. 221–223.
19. ПАО «Полюс». Финансовые и операционные результаты за 4 квартал и 2021 год: пресс-релиз. 2022. URL: https://polyus.com/ru/media/press-releases/financial-results-for-the-fourth-quarter-and-full-year-2021/ (дата обращения: 15.05.2024).
20. Медяник Н.Л., Леонтьева Е.В. Термохимическая переработка лежалых хвостов флотации // Плаксинские чтения – 2017. С. 362–364.
21. Каганов Л.Ф., Бессуднов А.А. Металлургия золота. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
22. Мартынов А.В. и др. Термическая и хлорирующая переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 56-61.
23. Муллов С.В., Кудрявцев Е.Н. Цианирование золотосодержащих руд. М.: Металлургия, 1974. 256 с.
24. Adams M.D. Advances in Gold Ore Processing. Elsevier, 2013. 1150 p.
25. Akcioglu M. Cyanide destruction methods and their applications in the gold mining industry // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 289. P. 125-138
26. Newcombe B. The role of a flash flotation circuit in an industrial refractory gold concentrator // Minerals Engineering. 2013. Vol. 48. P. 73–85.
27. Arellano-Piña R. et al. Gold recovery improvements in grinding and flash flotation circuit // Minerals Engineering. 2023. Vol. 193. P. 108–120.
28. Максимова А.Е. Исследование обжига и извлечения золота из упорного сульфидного сырья: дис. ... канд. техн. наук. СПб.: Санкт-Петербургский горный университет, 2018. 187 с.

29. Карпухин В.А. Разработка хлоридной технологии извлечения золота и серебра из сложных полупродуктов и магнитных фракций: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2015. 156 с.
30. Леонтьева Е.В. Разработка технологии извлечения золота, серебра химической переработкой лежалых хвостов флотации медно-цинковых колчеданных руд: дис. ... канд. техн. наук. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2017. 142 с.
31. Леонтьева Е.В., Медяник Н.Л. Термохимическая хлораммонийная переработка техногенных отвальных сульфидных отходов обогащения // ГИАБ. 2017. № 1. С. 45–51.
32. Патент RU 2145641 C1. Способ извлечения золота из упорного углистого сырья. 2000.
33. Restrepo O.J. et al. Microbial degradation of cyanide from gold metallurgical wastes // DYNA. 2015. Vol. 82. No. 192. P. 145–151.
34. Metso. SkimAir® Flash Flotation Unit. Technical Brochure. 2024.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГОЛЬНОЙ СЕЧКИ С ЦЕЛЬЮ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

М.О. Мозго

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
aurumntc@gmail.com

В статье рассматривается проблема переработки угольной сечки - мелкодисперсного некондиционного сорбента, образующегося на золотоизвлекательных фабриках. Данный техногенный отход содержит от 0,1 до 5 кг/т золота, однако его стандартная десорбция невозможна из-за гидродинамических нарушений, забивания оборудования и прочной связи металла с деформированными микропорами угля. Целью работы является анализ существующих технологий доизвлечения золота для обеспечения максимальной эффективности при минимальных затратах и экологических рисках. Проведено сравнение термических, гидрометаллургических и комбинированных методов (озоление, Gold Transfer, «Эврика+», автоклавное цианирование). Оценены их эффективность, капитальные затраты и экология. На основании анализа предложена альтернативная схема переработки, позволяющая вовлекать отходы в цикл и повышать рентабельность.

Ключевые слова: *угольная сечка; некондиционный сорбент; доизвлечение золота; десорбция; озоление; CIP/CIL процессы; техногенные отходы; гидрометаллургия; автоклавное цианирование*

ANALYSIS OF ACTIVATED CARBON FINES PROCESSING TECHNOLOGIES FOR ADDITIONAL GOLD RECOVERY

M.O. Mozgo

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
aurumntc@gmail.com

The article addresses the problem of processing activated carbon fines - a fine-dispersed substandard sorbent generated at gold extraction plants. This technogenic waste contains from 0.1 to 5 kg/t of gold; however, its standard desorption is impossible due to hydrodynamic disruptions, equipment clogging, and the strong bond of the metal with the deformed micropores of the carbon. The aim of this work is to analyze existing technologies for additional gold recovery to ensure maximum efficiency with minimal costs and environmental risks. A comparison of thermal, hydrometallurgical, and combined methods (ashing, Gold Transfer, "Eureka+", autoclave cyanidation) was conducted. Their efficiency, capital expenditures, and environmental impact were evaluated. Based on the analysis, an alternative processing scheme is proposed, which allows for the integration of the waste back into the cycle and increases profitability.

Keywords: *activated carbon fines; substandard sorbent; additional gold recovery; desorption; ashing; CIP/CIL processes; technogenic waste; hydrometallurgy; autoclave cyanidation*

Введение

Актуальность темы: анализ технологий переработки угольной сечки для извлечения золота позволяет вовлекать в отработку техногенные отходы, снижать экологическую нагрузку и получать дополнительную прибыль за счет переработки сырья с уже готовой инфраструктурой. Извлечение золота из мелкодисперсного некондиционного угольного сорбента (НУС) является актуальным процессом для золотодобывающих компаний, так как различные партии НУС могут содержать от 0,1 до 5 кг/т золота [1, 2].

Цель: анализ технологий переработки угольной сечки, с целью обеспечения максимальное извлечение золота при минимальных затратах и экологических рисках.

Задачи:

- сравнение методов извлечения;
- нахождение оптимальных способов переработки некондиционного угольного сорбента с достижением максимального извлечения золота;

Угольная сечка (в золотодобывающей промышленности) - это мелкие обломки и осколки активного угля (обычно фракции менее 1,0-0,8 мм), которые образуются в технологическом цикле золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) в результате механического истирания и разрушения гранул сорбента.

Она является неизбежным техногенным отходом (побочным продуктом) сорбционных технологий извлечения золота - процессов CIP (Carbon-in-Pulp / «уголь в пульпе») и CIL (Carbon-in-Leach / «уголь при выщелачивании»).

Сечка образуется на следующих этапах:

1. Интенсивное перемешивание в сорбционных пачуках (чанах) [3, 4]. Процент генерации сечки за один цикл: от 1,0% до 2,5% от общей массы угля, находящегося в чанах.

2. Транспортировка угля (гидротранспорт и эрлифты) [5, 6]. Процент генерации сечки за один цикл: от 0,2% до 0,5% от массы перекачиваемого угля.

3. Термическая регенерация угля [7, 8]. Процент генерации сечки за один цикл: от 0,8% до 1,5% от массы угля, прошедшего печь.

При этом, стандартная десорбция не работает на сечке по следующим причинам:

1. Падение гидродинамического сопротивления (Забивание колонн).

Стандартная десорбция (например, по схеме Задра или AARL) проходит в вертикальных десорбционных колоннах. Раствор цианида и щелочи прокачивается насосами сквозь слой угля снизу вверх[4, 9]. Мелкие частицы под давлением потока уплотняются, создавая спрессованный, практически непроницаемый слой. Гидравлическое сопротивление внутри колонны скачкообразно вырастает.

2. Забивание дренажных систем и вынос сечки в растворы.

На дне и на выходе из десорбционных колонн установлены опорно-распределительные колосниковые решетки или щелевые сетки. Размер их щелей обычно составляет 0,6-0,8 мм, что идеально задерживает товарный уголь. Угольная сечка имеет размеры меньше зазоров этих сеток. Она начинает массово проскакивать сквозь дренаж. Мелкий уголь забивает трубопроводы, теплообменники, арматуру и, самое опасное, попадает в ванны электролиза. Наличие угольной пыли в электролизере нарушает процесс осаждения золота на катодах и приводит к короткому замыканию ячеек.

3. Избыточно прочная связь золота с угольной сечкой.

Угольная сечка - это не просто мелкий уголь, это изношенный сорбент. Ее микропоры в процессе долгой циркуляции на ЗИФ деформировались, забились ультратонкими шламами, солями кальция ($CaCO_3$) и остатками флотореагентов [10]. Золото, сорбированное такой сечкой, часто оказывается заблокированным (запечатанным) внутри структуры. Стандартных температур (95-105 °С) и умеренных концентраций реагентов обычной десорбции термодинамически недостаточно, чтобы разорвать эту связь $[Au(CN)_2]^-$ наружу через забитые углистые капилляры.

4. Невозможность последующего грохочения.

На действующих золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ) России и мира наиболее надежной, промышленно освоенной и широко применяемой является технология окислительного обжига (озоления) угольной сечки с последующей переработкой золошлакового остатка. [7, 11] Эта схема позволяет гарантированно извлечь до 98-99,5% золота, заблокированного в мелкодисперсных фракциях активированного угля (сечки) размером менее 0,6-1,0 мм, которые образуются из-за истирания сорбента в чанах CIP/CIL-схем.

Направления повторного использования и утилизации угольной сечки после извлечения золота

1. Брикетирование и возвращение в цикл ЗИФ.

Это наиболее экономически выгодный способ для золотоизвлекательных фабрик.

Мелкую сечку смешивают со специальными связующими компонентами (например, лигносульфонатами, дегтем, крахмалом или полимерами) и прессуют на экструдерах или прессах в прочные гранулы стандартного размера (2-4 мм).

Полученные брикеты проходят термическую активацию и возвращаются в голову процесса сорбции золота. Это позволяет замкнуть цикл и снизить затраты на закупку дорогого свежего кокосового угля.

2. Использование на металлургических заводах в качестве восстановителя.

Отработанный активированный уголь - это практически чистый углерод с минимальным содержанием золы и серы. Сечку охотно принимают медеплавильные,

свинцовые или сталеплавильные заводы. Её используют в качестве восстановителя в плавильных печах, а также для создания защитной восстановительной атмосферы на зеркале расплавленного металла (для предотвращения окисления).

3. Очистка технологических и сточных вод ЗИФ.

Несмотря на то, что уголь потерял емкость по отношению к крупным цианистым комплексам золота, у него остается колоссальная удельная площадь поверхности. Сечку используют в фильтрах-адсорберах для очистки сточных вод предприятия:

- эффективно улавливает остаточные свободные цианиды и тиоцианаты.
- сорбирует ионы цветных металлов (медь, цинк, железо), которые мешают экологии.
- очищает воду от нефтепродуктов (масел, мазута) из оборотной воды фабрики.

4. Сжигание в энергетических целях.

Поскольку активированный уголь изготавливается из кокосовой скорлупы или плотных сортов ископаемого угля, он обладает очень высокой теплотворной способностью (около 25-30 МДж/кг), превосходящей обычный энергетический уголь. Сечку подмешивают к основному топливу в котельных ЗИФ или ТЭЦ.

Сжигать уголь можно только в том случае, если в нем гарантированно не осталось цианидов (после процедуры тщательной промывки и обезвреживания) и если содержание остаточного золота в нем близко к нулю, иначе золото уйдёт с золой и дымовыми газами.

5. Производство недорогих сорбентов для других отраслей.

После минимальной химической или термической регенерации сечку можно перенаправить на коммерческий рынок:

- в качестве сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и мазута на грунте или воде.
- на городских очистных сооружениях для дезодорации (удаления неприятных запахов) и очистки стоков.

Таблица 2.

Сравнительная таблица способов доизвлечения золота из угольной сечки применяемых в производстве

Метод переработки	Суть процесса	Извлечение золота (%)	Экологическая нагрузка	Капитальные затраты
Термический (Сжигание / Озоление)	Полное выжигание углерода при 650-750 °C в избытке воздуха; золото концентрируется в золе.	98,5% - 99,5%	Высокая (Требуются мощные скрубберы и рукавные фильтры от газов)	Высокие (Затраты на печные агрегаты и сложную систему газоочистки)

Процесс переноса (Gold Transfer) (Конкурентная сорбция)	Контакт сечки с крупным товарным углем; золото десорбируется в раствор и садится на крупный сорбент.	80,0% - 90,0%	Минимальная (Процесс замкнут внутри гидрометаллургического цеха)	Средние (Требуются дополнительные чаны и точные грохоты)
Технология «Эврика+» (Eureka+)	Из угольной сечки формируют пеллеты, которые подвергают контролируемому обжигу, получая концентрат с содержанием углерода менее 1%, после чего золото извлекается методом интенсивного электролиза в специальных картриджах	80,0% - 90,0% (эффективная пересорбция металла на крупный товарный уголь).	Низкая. Процесс идет в стандартных закрытых чанах, не генерирует токсичных газов или агрессивных кислых дренажей.	Средние. Внедряется на базе стандартного чанового оборудования сорбционных цехов; не требует сосудов под давлением.
Органическая десорбция (Ацетон / Спирт)	Смыв золота с угля полярными органическими растворителями при умеренном нагреве (40-60 °C).	75,0% - 88,0%	Высокая (Риск утечки летучих токсичных и огнеопасных оргсоединений)	Высокие (Требуется взрывозащищенное исполнение цеха и узлы регенерации)
HiTeCC (Metso Outotec)	Термохимическая десорбция (NaOH+NaCN при 80-90 °C) с одновременной пересорбцией на крупный уголь.	75,0% - 85,0%	Средняя (Требуется контроль за испарениями горячих растворов)	Средние (Внедряется как стандартизированный модульный узел)
Химическое окисление (Хлорирование / Азотная к-та)	Жидкое разрушение структуры сечки жесткими окислителями (Cl_2), (NaClO), концентрированная (HNO_3).	90,0% - 96,0%	Высокая (Выделение опасных газов (Cl_2, NO_x), кислые стоки)	Высокие (Требуются титановые или гуммированные реакторы и системы нейтрализации)
Интенсивное цианирование под давлением и при повышенных температурах	Обработка сечки в автоклаве при температуре 110-140 °C и давлении 0,3-0,5 МПа в растворе 1,0-3,0% NaCN и 1,0-2,0% NaOH. Давление и температура принудительно вымывают золото из тупиковых микропор угля.	85,0% - 93,0% (перевод золота из твердой фазы сечки в богатый продуктивный раствор)	Средняя / Контролируемая. Процесс герметичен (нет выбросов газов), но образуются концентрированные цианистые стоки, требующие локального узла химобезвреживания	Очень высокие. Требуются сертифицированные сосуды высокого давления, спецстали (AISI 316Ti) и насосы для подачи абразивных шламов под давлением.

На основании анализа литературных данных нами предложена альтернативная схема переработки угольной сечки, которая представлена на рис. 1.

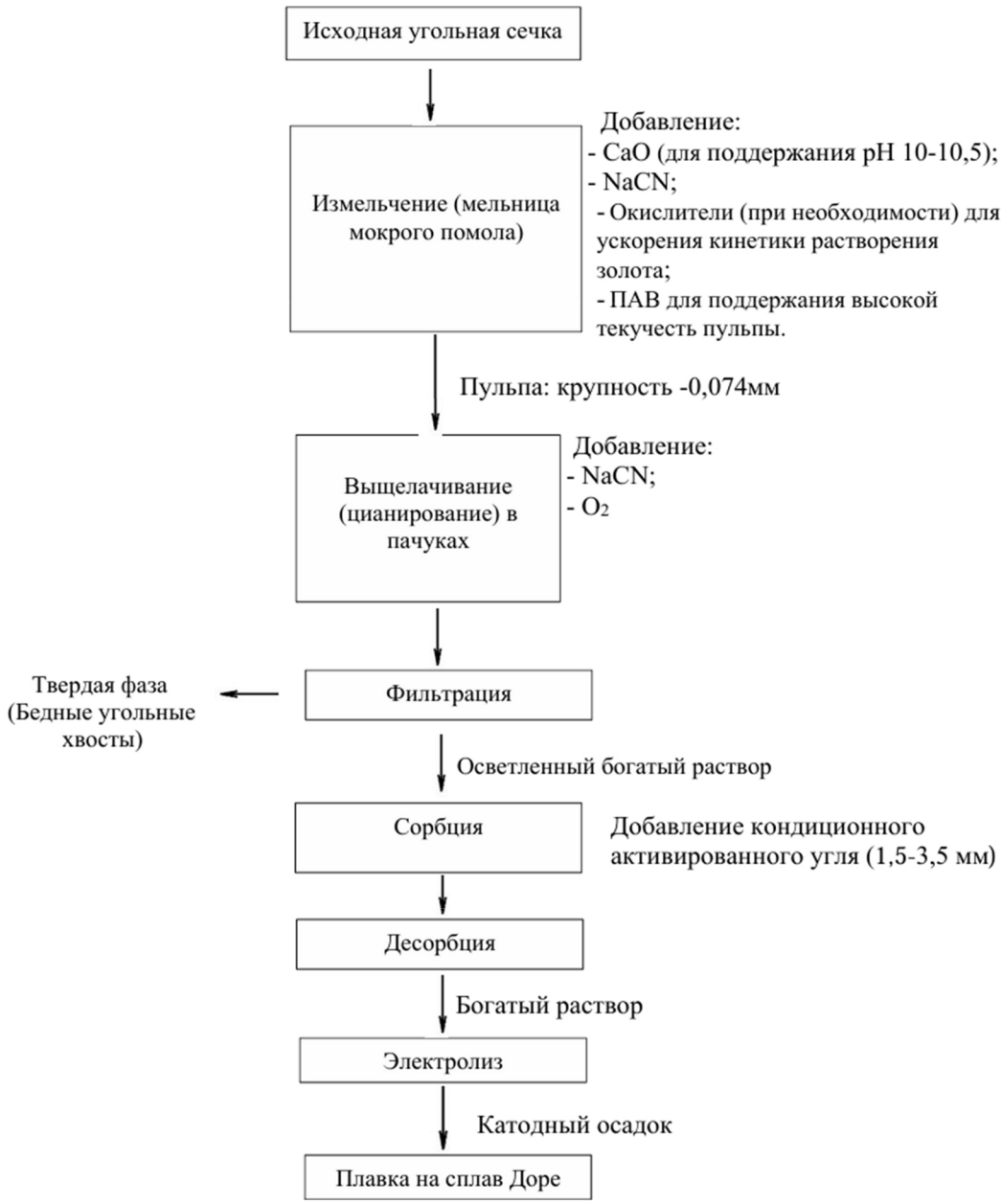


Рис. 1. Альтернативная схема доизвлечения золота из угольной сечки

Выводы

Установлено, что стандартные методы десорбции неприменимы для угольной сечки из-за гидродинамических проблем и блокировки золота в микропорах изношенного сорбента. Термическое озоление обеспечивает максимальное извлечение (до 99,5%), но требует высоких капитальных затрат. Гидрометаллургические методы демонстрируют извлечение 75-93% при значительно меньшей экологической нагрузке и умеренных затратах. Разработана альтернативная комбинированная схема, позволяющая извлекать золото с высокой эффективностью. После доизвле-

чения металла сечку целесообразно возвращать в цикл ЗИФ путем брикетирования, что обеспечивает комплексную утилизацию отходов.

Список литературы

1. Меретуков М. А. Золото: химия, металлургия, обогащение. - М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008. - 528 с.
2. Войлошников Г. И., Войлошникова Н. С. Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2014.
3. Дементьев В. Е., Войлошников Г. И., Котухов Д. А. и др. Сорбционная технология извлечения золота из руд и продуктов их переработки. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2014. - 324 с.
4. Лодейщиков В. В., Дементьев В. Е., Войлошников Г. И. Теория и практика сорбционных процессов при извлечении золота и серебра. - Иркутск: АО «Иргиредмет», 2016.
5. Mike D. Adams. Gold Ore Processing: Project Development and Operations, 2016.
6. Баликов С. В. Проектирование золотоизвлекательных фабрик. - М.: Наука, 2011. - 480 с.
7. Котляр Ю. А., Козлов М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов. МИСиС - 2009.
8. Стрижко Л. С., Гурин К. К. Металлургия благородных металлов. Окислительный обжиг и пирометаллургическая подготовка упорного сырья: Учебное пособие. - М.: Издательский дом «МИСиС», 2015.
9. Snyders C. A., Bradshaw S. M., Akdogan G., Eksteen J. J. The effect of temperature and carbon characteristics on the elution of gold cyanide from activated carbon fines. // Hydrometallurgy. - 2015. - Vol. 157. - P. 313-321.
10. Котухов Д. А., Войлошников Г. И., Баликов С. В. Закономерности накопления примесей цветных металлов и солей кальция в структуре активных углей при сорбции золота из пульп. // Обогащение руд. - 2016. - № 3. - С. 27–34.
11. Воробьев А. Е., Чекушина Т. В. Инновационные технологии и экологическая безопасность гидрометаллургического извлечения золота. - М.: Издательство Российского университета дружбы народов (РУДН), 2014.

ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЯМ И ТЕХНОЛОГИЯМ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Д.М. Каширин, А.С. Черкашин, Д.В. Игнатьев

ООО «Полюс Проект», Красноярск, Россия
CherkashinAS@polyus.com

В статье рассматривается комплексный подход к исследованию и разработке технологий переработки золотосодержащих руд, включая упорные и труднообогатимые типы сырья. Описано применение геолого-металлургического картирования как инструмента долгосрочного планирования добычи и достоверного прогнозирования свойств сырья. Представлен полный цикл исследований — от лабораторной стадии до масштабирования процессов на автоматизированных пилотных установках и проведения опытно-промышленных испытаний (ОПИ). Обозначены факторы, оказывающие влияние на эффективную реализации комплексного подхода к исследованиям. Обоснована роль иерархического подхода в подготовке точных данных для проектирования промышленных линий и формирования календарей горных работ, что позволяет минимизировать технологические риски и обеспечить максимальную экономическую эффективность проекта.

Ключевые слова: *золото; геолого-металлургическое картирование; пилотная обогатительная установка; масштабирование; технологические риски*

RESEARCH APPROACH AND PROCESSING TECHNOLOGIES FORGOLD-BEARING ORES

D.M. Kashirin, A.S. Cherkashin, D.V. Ignatiev

LLC “Polyus Project”, Krasnoyarsk, Russia
CherkashinAS@polyus.com

The article examines a comprehensive approach to the research and development of technologies for processing gold-bearing ores, including refractory and difficult-to-enrich types of raw materials. The application of geological and metallurgical mapping as a tool for long-term mine planning and reliable forecasting of raw material properties is described. A full cycle of studies is presented — from the laboratory stage to scaling processes on automated pilot plants and conducting pilot-industrial tests (PIT). The factors influencing the effective implementation of a comprehensive research approach are identified. The role of a hierarchical approach in preparing accurate data for designing industrial lines and developing mining schedules is justified, which allows minimizing technological risks and ensuring maximum economic efficiency of the project.

Keywords: *gold; geo-metallurgical mapping; pilot processing plant; ore processing; scaling; technological risks*

Введение

Современные подходы к разработке технологий переработки золотосодержащих руд характеризуются высокой сложностью и многоэтапностью процессов, что требует значительных инвестиций, глубоких научных знаний и инженерного опыта. В условиях истощения традиционных сырьевых баз, актуализируется необходимость вовлечения в переработку упорных и труднообогатимых руд. Переход на сырье с измененным химическим составом требует проведения комплексных опережающих исследований для оптимизации режимных параметров, прогнозирования технологических показателей и оценки экономической эффективности переработки.

Разработка новых месторождений предполагает проведение детальных геологических и геофизических изысканий с последующим формированием репрезентативной информационной базы. Данная база дополняется результатами технологических исследований, включающих данные по физико-механическим свойствам, вещественному составу и технологическим показателям переработки минерального сырья. Процесс осуществляется путем последовательного перехода от лабораторных исследований малых и средних проб к моделированию на пилотных установках и проведению опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на действующих ЗИФ компании, что в конечном итоге позволяет произвести точный расчет оборудования, разработать технологический регламент, выполнить технико-экономическое обоснование и принять решение об инвестировании в проект.

Разработка новых участков действующих месторождений предполагает расширение имеющейся информационной базы аналогичным образом, что в конечном итоге позволяет внести в технологический регламент изменения, учитывающие вовлечение в переработку нового минерального сырья, скорректировать работу ЗИФ путем изменения режимных параметров технологических циклов и уточнить перечень необходимого технологического оборудования.

Геолого-металлургическое картирование и прогнозное моделирование

Одним из ключевых инструментов стратегического планирования эксплуатации месторождения является геолого-металлургическое картирование (ГМК). Целью ГМК является максимизация экономической выгоды, за счет достоверного прогноза технологических свойств руды на весь срок жизни проекта.

Методика проведения ГМК базируется на следующих этапах:

1. **Формирование эталонной выборки.** На данном этапе проводится детальный анализ ограниченного объема малых технологических проб. Для каждой пробы определяются химические, минералогические, физико-механические и технологические свойства руд.

2. **Построение регрессионных моделей.** С помощью методов математической статистики и анализа данных выявляются рабочие зависимости между вещественными критериями и показателями обогатимости. Путем сопоставления данных эталонной выборки с результатами рядового опробования разрабатываются прогнозные модели.
3. **Создание блочных моделей.** Регрессионные зависимости экстраполируются на весь объем рядового опробования, что позволяет построить трехмерные модели распределения технологических переменных в объеме месторождения.

Итогом данного процесса является создание минералого-технологической (геолого-технологической) модели. Она позволяет детализировать распределение показателей извлечения золота и физико-механических свойств руды по выемочным блокам. Применение ГМК обеспечивает возможность позабойного планирования горных работ, точного расчета материальных и энергетических затрат, а также оперативной корректировки участков отработки для поддержания оптимальных условий переработки.

Формирование базы данных ГМК требует проведения полного цикла исследований: лабораторных, пилотных и опытно-промышленных**.**

Лабораторный этап исследований

Целью лабораторных исследований является определение оптимальной технологической схемы извлечения золота и оптимизация параметров процесса. Исследования проводятся на базе Исследовательского центра ООО «Полюс Проект». Программа исследований включает следующие ключевые направления:

- **Изучение физико-механических свойств:** исследование дробимости и измельчаемости руд проводится с использованием стандартизированных тестов (SMC, BWi, RWi, CWi, Ai, PLT). Это позволяет определить энергозатраты на дробление и измельчение, обосновать выбор типа оборудования для подготовительных процессов и рассчитать его мощность, что критически важно для предотвращения переизмельчения или недоизмельчения минерального сырья.
- **Комплексный анализ исходного минерального сырья:** химический, минералогический, фазовый и гранулометрический анализы для изучения распределения золота и сопутствующих элементов
- **Оптимизация гравитационного цикла:** включает определение оптимального выхода концентрата, подбор размера частиц в питании и расчет скорости потока. Это позволяет максимально эффективно извлечь самородное золото на ранних стадиях переработки.

- **Оптимизация флотационного цикла:** проведение кинетических тестов, подбор реагентного режима с использованием матричного метода и выполнение контрольных тестов в открытом и замкнутом цикле.
- **Гидрометаллургическая переработка:** оптимизация крупности измельчения, подбор параметров интенсивного цианирования и сорбционного выщелачивания с учетом сорбционной активности концентратов.
- **Комплексный анализ продуктов:** аналогичен комплексному анализу исходного минерального сырья.
- **Специальные исследования:** изучение возможности вскрытия сырья и концентратов флотации химическим, автоклавным, биохимическим, пирометаллургическим методами, проведение тестов по фильтрации и сгущению, а также анализ влияния вредных примесей на извлечение металла и разработку методов их удаления.

Результаты лабораторной стадии служат минимальной базой для разработки технологического регламента и предварительного проектирования производственных линий.

Пилотные исследования и масштабирование

Для верификации лабораторных данных и проверки масштабируемости технологии применяются специализированные пилотные установки. Основной целью данного этапа является получение уточненных данных для проектирования технологии в непрерывном режиме на укрупненной пробе.

В исследовательском центре используются две основные установки:

1. **Пилотная установка обогащения.** Данный комплекс представляет собой систему с высоким уровнем автоматизации, включающую модуль подачи питания, мельницу полусамоизмельчения и шаровые мельницы, системы классификации, модули гравитации, песковой и традиционной флотации, системы подачи реагентов и пробоотбора, а также узлы сгущения, фильтрации и замкнутого водооборота. Особенностью установки является модульная архитектура, позволяющая оперативно реконструировать схему под конкретные задачи исследования.
2. **Пилотная установка проточной сорбции.** Установка предназначена для детальной отработки гидрометаллургического передела в проточном режиме и включает автоматизированную подачу питания, каскад из двенадцати чанов сорбции (с возможностью их использования для нейтрализации, окисления или цианирования) и систему автоматической подачи реагентов. Контроль параметров (pH, содержание твердого, концентрация цианида,

температура, количество растворенного кислорода в пульпе) осуществляется в режиме реального времени с использованием датчиков, что максимально приближает условия испытаний к промышленным.

Результаты пилотных исследований позволяют скорректировать режимные параметры, полученные на лабораторной стадии, минимизировать технологические риски и значительно снизить капитальные затраты на стадии строительства фабрики.

Промышленное внедрение и факторы успеха

Заключительным этапом является моделирование процессов, расчет основного оборудования и проведение опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на действующем предприятии или новой фабрике. В ходе ОПИ осуществляется сбор данных и, при необходимости, корректировка параметров для достижения плановых показателей.

Эффективность реализации данного подхода определяется совокупностью следующих факторов:

- **Точность характеристики сырья:** всесторонняя оценка свойств руды как основа выбора технологии.
- **Техническая оснащенность:** применение современного автоматизированного оборудования для обеспечения стабильности процессов.
- **Комплексное планирование:** строгий контроль на каждом этапе – от пробы до промышленного внедрения.
- **Экологическая и экономическая устойчивость:** использование безопасных технологий утилизации отходов и обеспечение рентабельности проекта.
- **Адаптивность:** способность технологической схемы подстраиваться под изменяющийся состав руды и рыночные условия.

Заключение

Реализация описанного иерархического подхода к исследованиям от геолого-металлургического картирования и лабораторных тестов до пилотного масштабирования и проведения ОПИ, позволяет создать достоверную базу для проектирования золотоперерабатывающих предприятий и формирования календарей горных работ. Это обеспечивает переработку сырья с учетом его свойств для подбора оптимальной шихтовой пропорции, что способствует эффективной эксплуатации сырьевой базы, сохранению плановых показателей извлечения и своевременной корректировке режимных параметров работы ЗИФ при увеличении доли упорных руд в шихте. Такой подход минимизирует риски при переработке сложных типов руд и обеспечивает максимальную экономическую эффективность эксплуатации месторождений.

ФАКТОРЫ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА

И.А. Проскурякова, С.С. Орлов, П.В. Бесшапошникова, А.А. Никитин

ООО «Полюс Проект», Красноярск, Россия
BesshaposhnikovaPV@polyus.com

Определены факторы пенообразования при сорбционном выщелачивании золота двух продуктов различного химического и минерального состава. Выявлена степень влияния параметров гидрометаллургической переработки при различной вариативности этих параметров на увеличение или уменьшение интенсивности пенообразования.

Ключевые слова: *пенообразование; сорбционное выщелачивание золота; факторы пенообразования; гидрометаллургическая переработка; минеральный состав; химический состав; интенсивность пенообразования; параметры переработки*

FOAMING FACTORS IN GOLD SORPTION LEACHING

I.A. Proskuryakova, S.S. Orlov, P.V. Besshaposhnikova, A.A. Nikitin

LLC “Polyus Project”, Krasnoyarsk, Russia
BesshaposhnikovaPV@polyus.com

Foaming factors were determined during gold sorption leaching of two products with constant chemical and mineral composition. All parameters of hydrometallurgical processing were identified for varying parameters that increased or decreased the degree of foaming.

Keywords: *foam formation; sorption leaching of gold; foam formation factors; hydrometallurgical processing; mineral composition; chemical composition; foam intensity; processing parameters*

Одной из актуальных проблем при сорбционном выщелачивании минерального сырья в условиях производства являются интенсивные процессы пенообразования. Активная пена при сорбционном выщелачивании – это не просто механическая помеха, а фактор, напрямую ухудшающий технологические показатели извлечения золота. При обильном пенообразовании можно выделить следующие проблемы:

– Нарушение гидродинамики – обильная и устойчивая пена в чанах сорбции снижает полезный объем оборудования, что приводит к снижению ожидаемой продолжительности сорбционного выщелачивания;
– Снижение эффективности растворения золота – бесконтрольный рост пенообразования может привести к неполному выщелачиванию ценного ком-

понента из сырья в связи с ограниченным контактом цианистого раствора с материалом пульпы в пенном продукте.

В рамках оценки пенообразовательной способности изучено два продукта различного химического и минерального состава. Проведена работа по оценке влияния факторов на активность пенообразования, таких как:

– концентрация цианида натрия;
– содержание готового класса;
– плотность пульпы;
– уровень pH;
– температура пульпы на операции сорбционного выщелачивания;
– добавление раствора гидроксида натрия;
– влияние состава жидкой фазы;
– расход кислорода;
– добавление флотационных реагентов.

Для оценки интенсивности пенообразования учитывались такие параметры как:

– выход пенного продукта;
– время начала образования пены;
– время завершения образования пены.

На рисунке 1–2 представлены результаты лабораторных исследований по определению параметров пенообразования для продукта 1 и продукта 2:

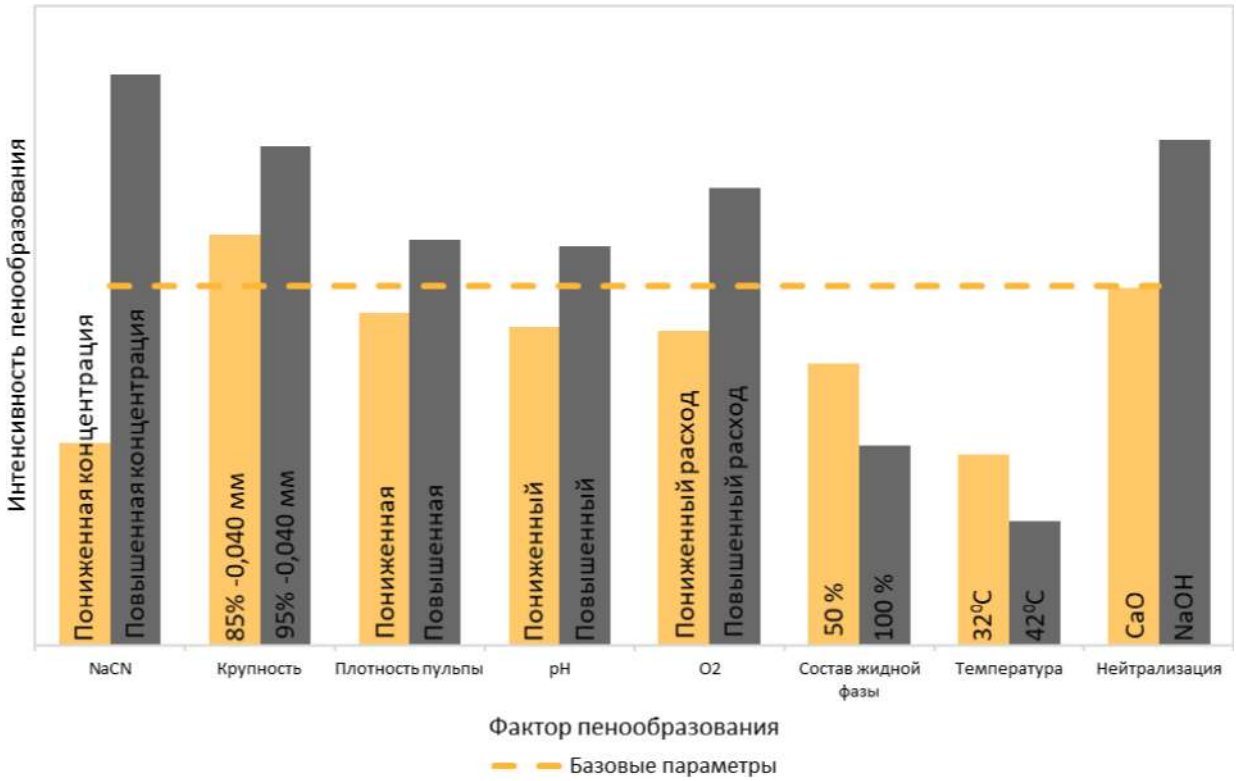


Рис. 1. Результаты лабораторных исследований для продукта 1

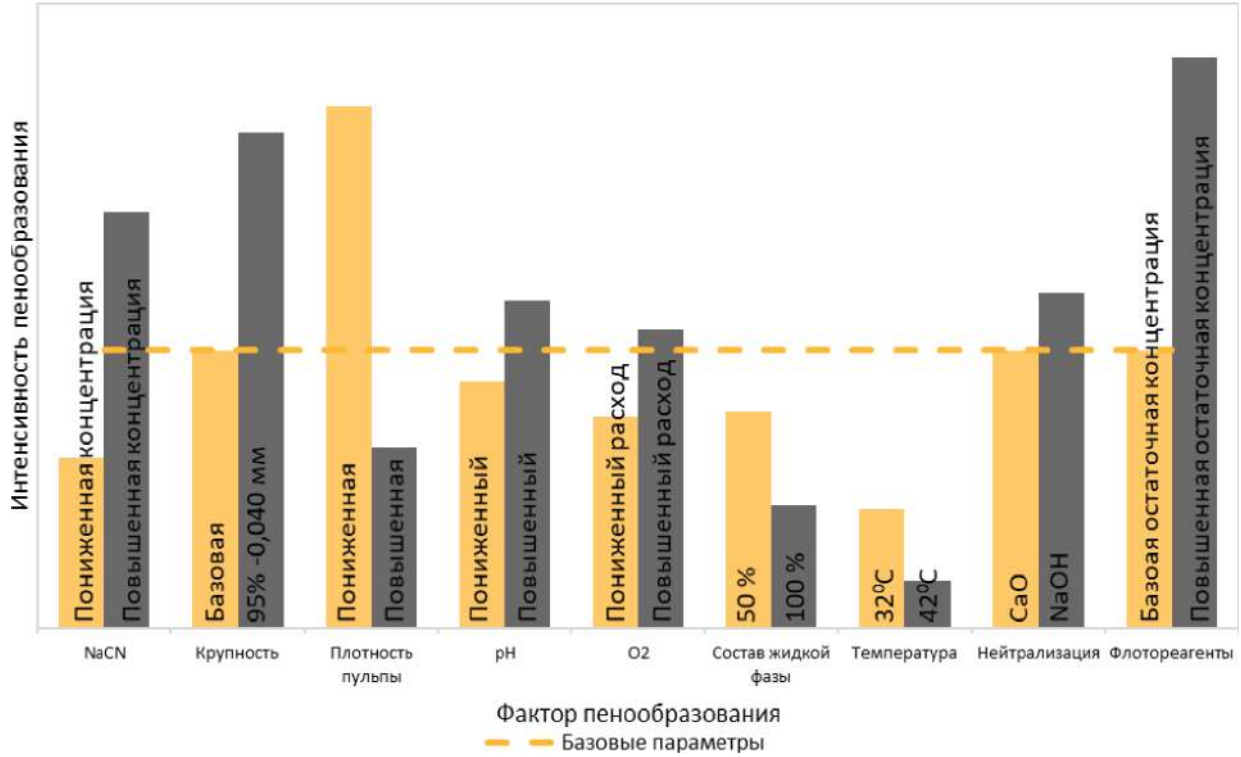


Рис. 2. Результаты лабораторных исследований для продукта 2

По результатам лабораторных исследований можно сделать вывод, что большее влияние на активность пенообразования в продукте 1 оказали:

- нейтрализация гидроксидом натрия – усиливается поверхностная активность и концентрация органических пенообразователей и гидроксидов железа, что приводит к образованию очень стабильной и упругой органической пены;
- повышенная концентрации цианида натрия – ускоряются реакции образования тиоцианатов и цианидных комплексов металлов, которые являются ПАВ и выступают сильными стабилизаторами пены;
- увеличение расхода кислорода – пена образуется намного интенсивнее, но ее стабильность существенно ниже, и более мощный газовый поток активнее разрушает пенную структуру;
- увеличение готового класса крупности – интенсифицирует процессы пенообразования, что связано с резким увеличением удельной поверхности, способности шламистых частиц стабилизировать пену и повышению вязкости пульпы.

Сильное влияние на пенообразование в продукте 2 оказали:

- избыток остаточной концентрации флотореагентов – флотореагенты используются для формирования и стабилизации пены, поэтому при избытке остаточной концентрации при сорбционном выщелачивании продолжительность процессов пенообразования достаточно длительная;

- повышенная концентрации цианида натрия – влечет за собой интенсификацию пенообразования за счет ускорения растворения и увеличения концентрации комплексов металлов, также, избыток цианида может способствовать десорбции с поверхности минералов некоторых гидрофильных окисленных соединений, усиливая гидрофобные свойства материала;
- уменьшение плотности пульпы – процесс образования пены интенсифицируется, но структура пены становится менее устойчивой, так как происходит снижение вязкости пульпы и пузырьки газа меньше задерживаются в объеме;
- увеличение готового класса крупности – увеличивается удельная поверхность частиц, что приводит к повышению концентрации остаточных реагентов флотации, интенсификации химических реакций и увеличивается доля шламового класса, частицы которого повышают стабильность пены.

Из полученных результатов лабораторных исследований отмечается, что изменение какого-либо фактора пенообразования способствует интенсификации, либо стагнации процессов пенообразования, но не исключает образование пены. Полученные данные позволяют своевременно корректировать режимные параметры процесса для снижения интенсификации пенообразования.

РАЗДЕЛ III

МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

METALLURGY OF LIGHT METALS

ВЫСОКОАМПЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РУСАЛ – 20 ЛЕТ ДИНАМИЧНОГО РАЗВИТИЯ

И.И. Пузанов

ООО «РУСАЛ ИТЦ», Красноярск, Россия

Iliya.puzanov@rusal.com

В условиях высокой конкуренции алюминиевые заводы стремятся снизить издержки, увеличивая силу тока для роста производства. Отечественные ученые в 1970-х ввели понятие «экономическая анодная плотность тока», подчеркивая, что ее снижение ведет к увеличению капитальных затрат, но минимизирует расход электроэнергии за счет снижения теплопотерь. В мировой практике выделяют три подхода: низкая плотность тока (<0,7 А/см²) - акцент на энергоэффективность в ущерб производительности; высокая плотность тока (>0,9 А/см²) - максимизация производительности при снижении энергоэффективности; сбалансированный подход (0,8-0,9 А/см²) - баланс между выходом по току и энергозатратами. Достижение критической плотности тока требует решения эксплуатационных проблем: снижение выхода по току, износ катода, МГД-нестабильность и др. РУСАЛ с 2002 года разрабатывает технологии высокой силы тока, создав электролизеры РА-300, РА-400 и РА-550.

Ключевые слова: *алюминий; электролизер; высокоамперные технологии; энергоэффективность; магнитогидродинамическая устойчивость; цифровой двойник; искусственный интеллект*

RUSAL'S HIGH-CURRENT TECHNOLOGIES – 20 YEARS OF DYNAMIC DEVELOPMENT

I.I. Puzanov

RUSAL United Company Engineering and Technology Center LLC, Krasnoyarsk, Russia

Iliya.puzanov@rusal.com

In a highly competitive environment, aluminum plants strive to reduce costs by increasing current density to boost production. In the 1970s, Russian scientists introduced the concept of "economic anode current density," emphasizing that reducing it leads to higher capital costs but minimizes electricity consumption by reducing heat loss. Internationally, three approaches are recognized: low current density (<0.7 A/cm²) – an emphasis on energy efficiency at the expense of performance; high current density (>0.9 A/cm²) – maximizing performance at the expense of energy efficiency; a balanced approach (0.8-0.9 A/cm²) – striking a balance between current output and energy consumption. Achieving critical current density requires addressing operational challenges such as reduced current output, cathode wear, MHD instability, and others. Since 2002, RUSAL has been developing high-current technologies, creating the RA-300, RA-400, and RA-550 electrolyzers.

Keywords: *aluminum; electrolyzer; high-current technologies; energy efficiency; magnetohydrodynamic stability; digital twin; artificial intelligence*

Конкурентоспособность в алюминиевой отрасли зависит от достижения высоких технико-экономических показателей (ТЭП), что требует качественного управления технологией и своевременной оценки состояния производства. Основным направлением развития отрасли в последние 40 лет стало увеличение силы тока электролизеров, что снижает капитальные затраты, повышает производительность и ускоряет окупаемость инвестиций. Однако с ростом силы тока и размеров электролизеров возникают технические ограничения, особенно связанные с компенсацией магнитного поля, что критически влияет на МГД-стабильность и эксплуатационные показатели, такие как выход по току и расход электроэнергии.

С 1990-х годов ведутся разработки сверхмощных электролизеров с силой тока свыше 500 кА. К 2000 году были созданы прототипы, но до сих пор технологии на 400-450 кА демонстрируют более высокие эксплуатационные показатели. Основная проблема сверхмощных электролизеров - неэффективная компенсация магнитного поля, что требует дополнительных технических решений, таких как компенсационные контуры или повышенный уровень металла. Эти решения снижают энергоэффективность и увеличивают затраты.

Односторонний подвод тока, используемый в стандартных конструкциях ошиновки, усугубляет асимметрию магнитного поля, снижая МГД-устойчивость и вызывая перекос поверхности металла. Опыт эксплуатации электролизеров на 500-600 кА показывает, что этот уровень силы тока близок к пределу из-за сложностей с компенсацией магнитного поля.

Для решения масштабных технических задач развития компании РУСАЛ в 2002 году в Красноярске был создан Инженерно-технологический центр (ИТЦ). Благодаря его работе РУСАЛ в короткие сроки разработал и внедрил следующие технологии:

1) Технология РА-300: В 2008 году на Хакасском алюминиевом заводе введены в эксплуатацию 336 электролизёров РА-300, а в 2015 году - 352 электролизёра на Богучанском алюминиевом заводе [1].

2) Технология РА-400: В 2023 году на Тайшетском алюминиевом заводе запущены 352 электролизёра РА-400 в рамках первого пускового комплекса.

3) Технология РА-550: В 2016 году на Саяногорском алюминиевом заводе введены в эксплуатацию 8 электролизёров РА-550 [2,3]. Продолжается экологическая модернизация Красноярского и Братского алюминиевых заводов с переходом на технологию РА-550. Также она принята для строительства второй очереди Тайшетского алюминиевого завода [4].

4) Технология РА-800+: Начаты работы по созданию электролизёров с силой тока более 800 кА.

Разработанная инженерами компании РУСАЛ, технология РА-550 представляет собой современное и экологичное решение, успешно апробированное на Саяногорском алюминиевом заводе. Электролизёры с силой тока 550 кА установили новые стандарты в мировой алюминиевой отрасли. Благодаря инновационным конструкторским и технологическим решениям, электролизёры стали легче, компактнее и экологически эффективнее по сравнению с предыдущими поколениями. Использование инструментов искусственного интеллекта (AI) и машинного обучения позволило разработать алгоритмы [5], которые: повышают производительность за счёт оптимизации режимов работы; оптимизируют процессы с помощью цифровых моделей и виртуальных датчиков; обеспечивают комплексное улучшение за счёт выявления скрытых факторов и моделирования ситуаций в цифровой среде.

Преимущества технологии РА-550: наиболее экологичная и энергоэффективная технология производства алюминия в мире; инновационная конфигурация ошиновки с двухсторонним подводом тока, обеспечивающая симметричное магнитное поле и высокую МГД-устойчивость без компенсационных контуров; модульный принцип ошиновки, позволяющий создавать электролизёры большей мощности; плотная компоновка электролизёров в корпусе, увеличивающая съём металла с единицы площади.

Технико-экономические параметры работы действующих электролизеров находятся на уровне мировых стандартов (табл. 1):

Таблица 1.

Проектные и достигнутые ТЭП РА-550

Показатель	Проектные значения	Достигнутое значения	r
Сила тока, кА	550	550	
Выход по току, %	95	96,08	+1,08
Суточная производительность, кг	4 213	4 255	+ 42
Расход электроэнергии, кВт×ч/т	12 900	12 778	- 122

Обладание современными высокоамперными технологиями РА-300, РА-400 и РА-550 позволило компании РУСАЛ приобрести технологическую независимость для дальнейшего увеличения объемов производства за счет строительства новых заводов, разработать инновационные технические решения с возможностью конвертирования на другие технологии, а также выйти с конкурентоспособным продуктом на рынок технологий.

Выводы

1. Последовательное развитие технологий РА-300, РА-400 и РА-550 обеспечило значительное повышение производительности алюминиевых электролизеров при одновременном снижении удельного расхода электроэнергии.

2. Разработанная конструкция электролизера РА-550 с двусторонним подводом тока позволила преодолеть ограничения традиционных схем при переходе к силе тока свыше 500 кА.

3. Применение математического моделирования, цифровых двойников, современных систем автоматизированного управления и технологий искусственного интеллекта является необходимым условием дальнейшего повышения эффективности высокоамперного электролиза.

4. Полученные результаты формируют научно-техническую основу для создания нового поколения сверхмощных алюминиевых электролизеров с силой тока 800–1000 кА, обеспечивающих дальнейшее повышение энергоэффективности и конкурентоспособности отечественной алюминиевой промышленности.

Список литературы

1. Mann, V. Kh. Increase of Amperage at Sayanogorsk aluminum smelter [Conference Paper] / I. I. Puzanov, V. Y. Buzunov [end oth.] // TMS Light Metals. – 2008. – PP. 281-285.
2. Mann, V. Kh. RA-550: The new generation of cell technology at UC Rusal [Article] / I. I. Puzanov, A. V. Zavadyak [end oth.] // Light Metal Agethis. – 2017. – PP. 22-25.
3. Mann, V. Kh. RA-550 cell technology: UC RUSAL's new stage of technology development [Conference Paper] / I. I. Puzanov, V. V. Platonov, A. V. Zavadyak [end oth.] // Minerals, Metals and Materials Series: Light metals. – 2018. – PP. 715-719.
4. Zavadyak, A. V. Transfer processes in the bath of high amperage aluminium reduction cell [Conference Paper] / I. I. Puzanov, P. V. Polyakov, A. V. Zavadyak [end oth.] // Minerals, Metals and Materials Series: Light metals. – 2019. – PP. 773-777.
5. Penkova, T. G. Application of Ensemble Algorithms to Detect Anode Effects in Aluminum Production [Conference Paper] / I. I. Puzanov, T. G. Penkova, A. V. Zavadyak [end oth.] // "SibDATA 2021 - 2nd Siberian Scientific Workshop On Data Analysis Technologies" – 2021. – T. 3047. – PP. 79-85.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ АНОДНОГО УЗЛА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОЖЖЕННЫМИ АНОДАМИ

*М.М. Морозов**

ООО «РУСАЛ ИТЦ», Красноярск, Россия
Mikhail.Morozov@rusal.com

В работе проведён анализ потерь напряжения в анодном узле электролизёров с предварительно обожжёнными анодами типа РА-550. Установлено, что среднее суммарное падение напряжения на участке «анодная шина – подошва анода» составляет 402 мВ при значительном разбросе (343–445 мВ). Разработан комплекс технических и конструктивных решений, позволяющий снизить данную величину до 309 мВ, что соответствует уровню передовых мировых производителей. Ожидаемая экономия электроэнергии – около 330 кВт·ч/т Al.

Ключевые слова: *алюминиевый электролиз; обожжённый анод; анодный узел; падение напряжения; контактное сопротивление; энергоэффективность*

MAIN AREAS FOR IMPROVING THE DESIGN OF THE ANODE ASSEMBLY IN ELECTROLYZERS WITH PRE-FIRED ANODES

*M.M. Morozov**

RUSAL United Company Engineering and Technology Center LLC, Krasnoyarsk, Russia
Mikhail.Morozov@rusal.com

The paper presents the analysis of voltage losses in the anode assembly of prebaked anode electrolytic cells of RA-550 type. It was found that the average total voltage drop in the section "anode bus – anode bottom" is 402 mV with significant variation (343–445 mV). A set of technical and design solutions has been developed that allows reducing this value to 309 mV, corresponding to the level of the world's best producers. Expected energy saving is about 330 kWh/t Al.

Keywords: *aluminum electrolysis; prebaked anode; anode assembly; voltage drop; contact resistance; energy efficiency*

Введение

Современное состояние мировой алюминиевой промышленности характеризуется широким использованием электролизёров с предварительно обожжёнными анодами. Однако базовая конструкция и дизайн анодного узла были разработаны ещё в 70-х годах XX века. Как отметил мировой эксперт Barri Welch в обзорном

докладе на конференции Light Metals 2023, фундаментальная концепция технологии осталась практически неизменной, несмотря на значительное увеличение мощности и габаритов оборудования [1].

Проведённый на предприятиях мониторинг электролизёров РА-550 за последние 10 лет показал, что среднее суммарное падение напряжения на участке «анодная шина – подошва анода» составляет 402 мВ при разбросе от 343 до 445 мВ. Данная величина существенно превышает уровень лучших мировых практик (≤ 300 мВ). Каждый дополнительный милливольт приводит к росту удельного расхода электроэнергии примерно на 3,2 кВт·ч/т Al, что в масштабах крупного предприятия выливается в десятки миллионов долларов дополнительных затрат ежегодно [2].

Цель настоящей работы — разработка и технико-экономическое обоснование комплекса мероприятий по снижению падения напряжения в ключевых контактных узлах анодного устройства для повышения энергоэффективности электролизёров.

Результаты и их обсуждение

Анализ распределения потерь показал, что основными источниками являются контактные соединения: «анодная шина – штанга» (средние потери 17,5 мВ), «штанга – кронштейн» (30,7 мВ) и контакт «кронштейн – тело анода», включая чугунную заливку (до 133 мВ).

Для контакта «анодная шина – штанга» предложен комплекс мероприятий: нанесение медного покрытия методом сварки взрывом на контактные поверхности, внедрение эксцентриковых зажимов для обеспечения стабильного прижима, применение токопроводящих паст на основе микрографита и оптимизация конструкции замка (устранение искрогасителя в рабочем режиме).

В узле «штанга – кронштейн» основные потери приходятся на сварной шов сталь–сталь из-за конструктивных зазоров. Рекомендуется оптимизация геометрии биметаллической вставки, применение электронно-лучевой сварки, а в долгосрочной перспективе – переход на прямую сварку алюминиевой штанги со стальным кронштейном, что позволит полностью исключить промежуточные элементы и минимизировать контактные сопротивления.

Для изготовления анодных кронштейнов предлагается отказаться от традиционного литья в пользу сварных конструкций из сортового проката с использованием роботизированной сварки трением с перемешиванием (FSW). Данная технология обеспечивает высокое качество соединений, отсутствие дефектов и большую гибкость конструкции.

Особое внимание уделено контакту «чугунная заливка – углерод анода», который даёт наибольший вклад в потери (115 мВ). Предложено использовать чугуны

с «предусадочным расширением», а также ввести в состав анодной массы 20–25 % электродного графита. Это позволит снизить удельное электрическое сопротивление анодного блока с 52–55 до 40–42 мкОм·м и одновременно повысить его химическую устойчивость.

Выводы

Реализация предложенного комплекса мероприятий позволит снизить суммарное падение напряжения в анодном узле электролизёров с 402 мВ до 309 мВ. Ключевой вклад внесут оптимизация контактных групп, совершенствование кронштейнов и улучшение контакта заливка–анод.

Ожидаемая экономия электроэнергии составит порядка 330 кВт·ч на тонну произведённого алюминия. Помимо энергетического эффекта, предложенные решения повысят стабильность работы электролизёров, снизят трудозатраты на обслуживание и увеличат надёжность анодного узла в целом.

Список литературы

1. Welch B.J. The development of aluminum reduction technology – the last 100 years // Light Metals. 2023. P. 123–130. (по материалам обзорного доклада)
2. Биль Р.В. Совершенствование конструкции анодного узла электролизеров с обожженными анодами: дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 2020. 180 с.
3. Fortin H. et al. FEM analysis of voltage drop in the anode connector // Finite Elements in Analysis and Design. 2012. Vol. 52. P. 23–34.
4. Карвацкий А.Я. Применение численного моделирования для расчета электрических полей в алюминиевых электролизерах // Вестник Национального технического университета Украины. 2015.
5. Зубатов С.В. Повышение эффективности алюминиевого производства за счет совершенствования конструкции анодов // Электронный научный журнал. 2021.
6. Лалаян Е.С. Пути снижения удельного расхода электроэнергии в алюминиевых электролизерах с обожженными анодами // Научные труды. 2023.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ СЫННЫРИТА МАГНЕЗИТОМ

Д.П. Хомоксонова, А.Д. Будаева, И.Г. Антропова*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Россия

darkhom@mail.ru

Приводятся результаты исследований влияния термохимического активирования сынныри-та магнезитом на фазовые изменения основных составляющих исходного сырья. Показано, что при оптимальных условиях происходит полное преобразование минералов калиево-шпатовой группы в лейцит и форстерит, что согласуется с данными полученными в ходе термодинами-ческого моделирования данной системы.

Ключевые слова: *термохимическое активирование; сыннырит; магнезит; фазовые изме-нения; калиево-шпатовая группа; лейцит; форстерит; термодинамическое моделирование*

THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF SYNNYRITE WITH MAGNESITE

D.P. Khomoksonova, A.D. Budaeva, I.G. Antropova*

Baikal Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russia

darkhom@mail.ru

The results of studies of the influence of thermochemical activation of synnyrite with magnesite on phase changes of the main components of the feedstock are presented. It is shown that, under optimal conditions, the potassium-spar group minerals are completely transformed into leucite and forsterite, which is consistent with data obtained through thermodynamic modeling.

Keywords: *thermochemical activation; synnyrite; magnesite; phase changes; potassium feldspar group; leucite; forsterite; thermodynamic modeling*

Алюминий необходимый технологический материал, обладающий низкой плотно-стью и расширенными свойствами в сплавах, что обеспечивает его широкое приме-нение в транспорте, машиностроении, строительстве, дизайне и упаковке. Благодаря возможности многократной переработки (затраты энергии на переработку алюмини-евого лома составляют около 5% от энергии, необходимой для добычи первичного сырья) алюминий полностью соответствует принципам «зеленой» экономики. Спрос

на алюминий растет, в то время как сырьевая база сокращается (запасы бокситов в России, категории $A+B+C_1$ за пять лет с 2020 по 2024 год снизились на 2,5 %, нефелина на 15,5 %). В современных реалиях все больше исследований посвящается к использованию минеральных ресурсов из альтернативного сырья, которые ранее были не перерабатываемыми или нерентабельными. С 2021 года в России осуществляется учет запасов нового вида алюминиевого сырья – сынныритов, представляющих собой ультракалиевые алюмосиликатные породы, преимущественно состоящие из калиевого полевого шпата (60 –75%) и кальсилита – калиевой разновидности нефелина (20–25%). Благодаря своему уникальному составу сынныриты можно рассматривать как новый вид комплексного минерального сырья для производства глинозема, а также бесхлорных калийных удобрений. Калий среди основных удобрений для роста сельскохозяйственных культур является одним из трех ключевых питательных веществ, и его внесение в почву может значительно увеличить урожайность.

Однако сыннырит представляет собой продукт распада псевдолейцитовой магмы на калиевый полевой шпат (КПШ) и кальсилит с тесным прорастанием этих двух минералов. Поскольку структура минералов КПШ и кальсилита связана тетраэдрами кремния (алюминия) и кислорода посредством кислородных мостиков в трех измерениях, сыннырит не может быть легко разложен кислотой или щелочью при нормальных температурах и давлениях.

Поэтому в настоящее время для переработки калийсодержащего алюмосиликатного сырья требуются дополнительные технологические процессы. Исследователи разработали различные методы активации калиевых полевых шпатов с получением растворимых минеральных форм, к ним относятся высокотемпературная обработка [1, 2], гидротермальный химический процесс [3, 4], выщелачивание азотной кислотой [5], спекание с соединениями фтора, хлора, искусственными солями калия и натрия, кальция [3,6-9].

Таким образом исходя из имеющихся литературных данных, термохимическая активация сыннырита в присутствии магнезита может стать перспективным подходом к модификации алюмосиликатных структур и повышению реакционной способности образующихся твердых фаз для последующего сернокислотного выщелачивания.

Цель данного исследования заключается в изучении фазовых превращений, происходящих в процессе термохимического активирования смеси сыннырита с магнезитом и их влияние на последующую обработку.

Объектом исследования явилась проба руды сыннырита Калюмного месторождения Сыннырского массива, расположенного в Республике Бурятия. Анализ руды методом порошковой рентгеновской дифракции, показали, что основными составляющими пробы сыннырита являются кислотоупорные микроклин $K[AlSi_3O_8]$

(50%), ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ (18,7%) из группы КПШ и кальсилит (21,8%). Помимо них, в руде выявлена богатая калием фаза нефелина (до 8,5%), также присутствуют небольшие примеси магнетита и биотита.

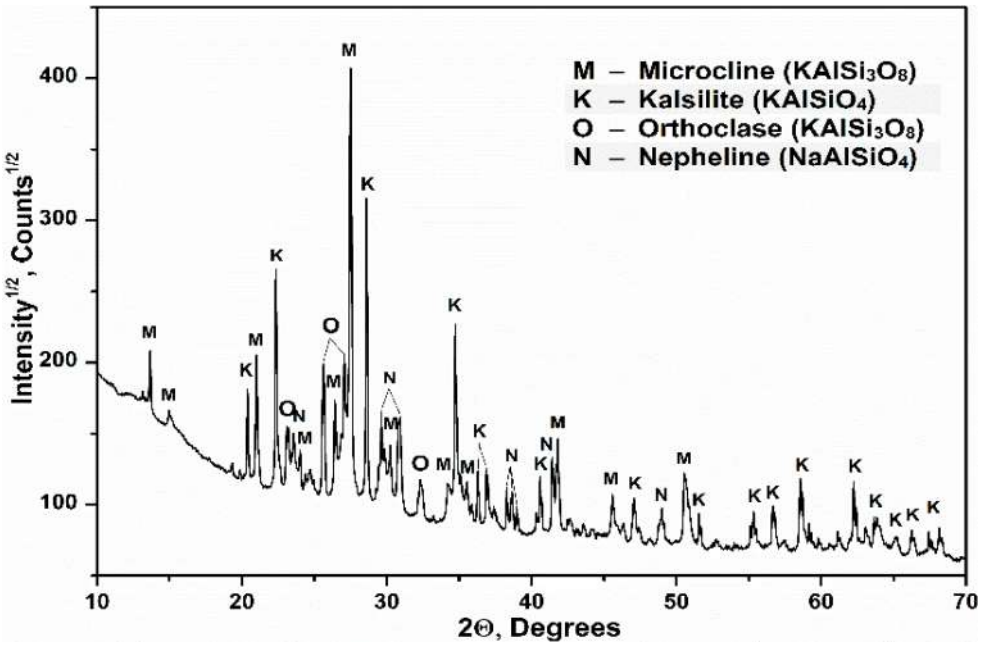


Рис. 1. Дифрактограмма сыннырита.

В качестве добавки использовался магнезит Савинского месторождения Иркутская область. Разведанные запасы кристаллического магнезита Савинского месторождения составляют миллиарды тонн и запасы этих пород могут обеспечить производство на сотни лет [10].

Химические составы проб сыннырита и магнезита приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав сыннырита и магнезита.

	Массовая доля оксидов, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	Прочее
Сыннырит	51,9	22,5	2,6	19,2	1,0	0,1	0,1	0,1	2,5
Магнезит	1,1	0,4	0,1	-	-	0,3	46,6	-	0,2

С использованием программного обеспечения HSC Chemistry определили термодинамическую вероятность протекания реакции взаимодействия микроклина $K[AlSi_3O_8]$ (основной компонент сыннырита) с магнезитом:

$$K[AlSi_3O_8]+3MgCO_3 \rightarrow K[AlSi_2O_6]+Mg_2SiO_4+MgO+3CO_2$$

Согласно расчетам, отрицательные значения изменения энергии Гиббса (табл. 2) подтвердили термодинамическую возможность протекания реакции с образованием кислоторастворимого лейцита $K[AlSi_2O_6]$, а также форстерита (Mg_2SiO_4) и оксида магния (MgO).

Таблица 2.

Значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_T^0) при разных температурах для реакции взаимодействия микроклина с магнезитом

Температура, °С	800	900	1000	1100	1200	1300
ΔG_T^0, кДж/моль	-255.80	-303.28	-349,93	-395,75	-440,78	-485,33

Методом термодинамического моделирования (рис. 2) был определен равновесный состав системы - «$K[AlSi_3O_8] – 3MgCO_3$» при спекании, расчеты выполнены до температуры 1300 °С при давлении 0,1 МПа. Согласно результатам лейцит, форстерит и периклаз являются наиболее термодинамически вероятными соединениями, которые образуются в процессе спекания микроклина с магнезитом в исследуемых условиях.

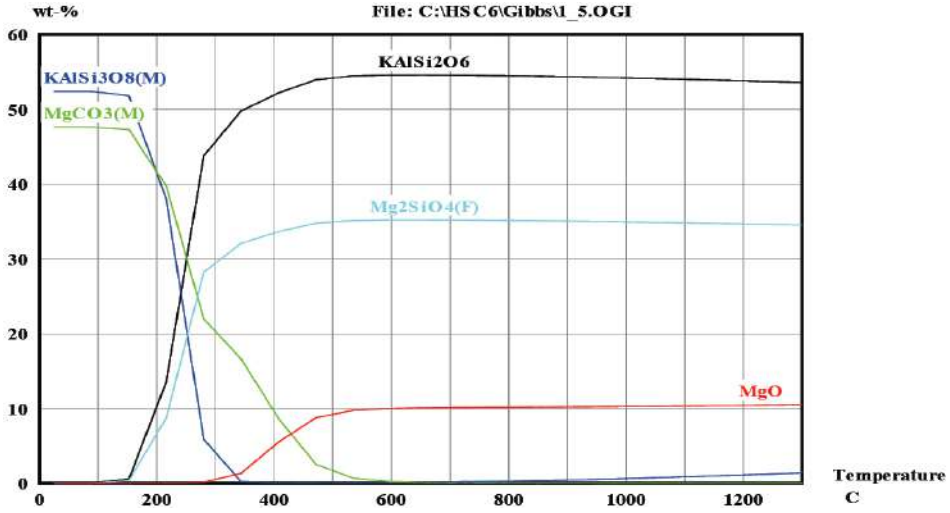


Рис. 2. Изменение фазового состава в системе «$K[AlSi_3O_8] – 3MgCO_3$»

Термохимическое активирование сыннырита с добавлением магнезита проводили при массовых соотношениях сыннырит:магнезит равным 2:1, 3:1 и на крупности шихты, содержащей 39,63 % и 86, 54 % кл. – 0,04 мм. Спекание проводили в течение 4-х часов в диапазоне температур 900-1200 °С.

При спекании смеси сыннырита с магнезитом, крупностью шихты 39,63 % класса − 0,04 мм и соотношением 3:1 происходит практически полное превращение минералов КШП-группы в лейцит при температуре 1175 °С. Увеличение доли магнезита, соотношение 2:1 позволяет снизить температуру разложения до 1150 °С. Более тонкое измельчение шихты (86,54 % класса − 0,04 мм) в соотношении 3:1 позволяет достичь полного разложения минералов КШП с образованием лейцита при температуре 1150 °С, а в соотношении 2:1 при температуре 1100 °С (рис. 3).

Таким образом, при спекании магнезит-сынныритовой шихты происходит разложение минералов калиево-шпатовой группы с образованием новых кристаллических фаз, а имено лейцита ($K[AlSi_2O_6]$) и форстерита (Mg_2SiO_4), что согласуется с прогнозом термодинамического моделирования. Кальсилит при этих условиях не взаимодейству-

ет с компонентами реакционной системы. Полученные спеки становятся пригодными для дальнейшего кислотного выщелачивания с получением глинозема и солей калия.

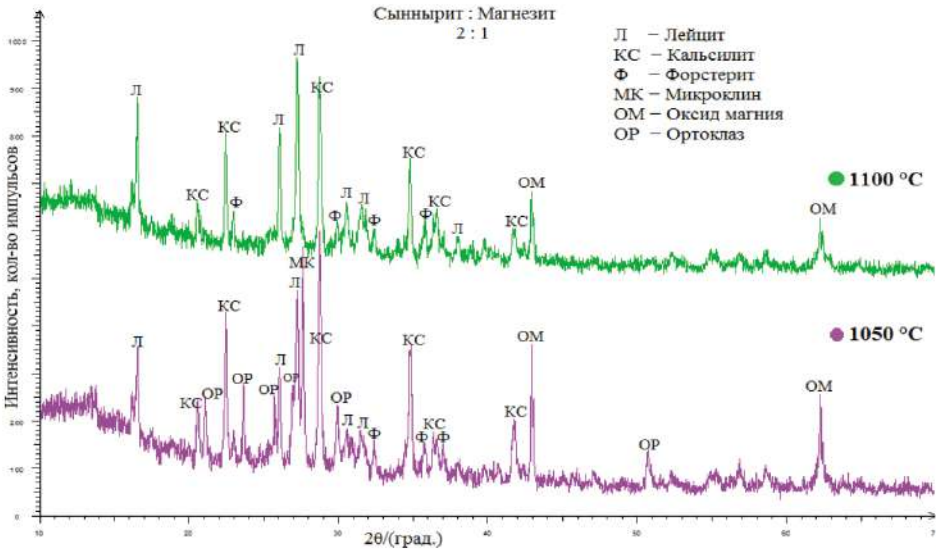


Рис. 3. Дифрактограммы спеков сыннырит-магнезитовой шихты

Список литературы

1. Константинова К. К., Никифоров К. А., Мохосоев М. В. Способ переработки сыннырита: Авт. св-во 1421693 (СССР).1988.
2. Tan D. J., Ma H. W., Li G., Liu H., Zou D. Sintering reaction of pseudoleucite syenite: Thermodynamic analysis and process evaluation. Frontiers in Earth Science. 2009; 16 (4): 269 – 276
3. Сизяков В. М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков. Записки Горного института. 2016; 217:102-112.
4. Liu S., Han C., Liu J. Process Optimization of Potassium Release from K–Feldspar by Combining Calcination and Hydrothermal Method. Chemistry Select. 2020; 5: 522.
5. Bagani M., Balomenos E., Panias D. Nepheline Syenite as an Alternative Source for Aluminum Production. Minerals. 2021; 11: 734. Doi:10.3390/min11070734.
6. Chao J., Xia J., Yang C., Zhang Z., Ren X. Research on The Thermal Decomposition Process of K-feldspar-$CaSO_4$-CaO System. Advanced Materials Research. 2013; 734–737: 916–920. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.734-737.916.
7. Du H, Li K, Shi X, Fang L, Cao Z. Phase Transformation and Si/Al Leaching Behavior of High-Silica–Alumina Coal Gangue Activated by Sodium-Based Additives. Minerals. 2025; 15(9): 942. Doi:10.3390/min15090942.
8. Akhmadiyeva N, Abdulvaliyev R, Gladyshev S, Kassymzhanova A. Hydrochemical Method for the Production of Alumina from Nepheline Using Effective Calcium Reagents. Processes. 2024; 12(7):1355. Doi: 10.3390/pr12071355.
9. Маракушев А.А., Моисеенко В.Г., Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н. Способ получения алюминия из нефелиновых сиенитов и сыннырит: Патент 2074906 (РФ). 1997.
10. Щербакова Т. А., Шевелев А. И. Сырьевая база магнезита в России и перспективы ее развитие. Георесурсы. 2016; 18(1): 75–78.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГИБРИДНЫМ ЭНДОГЕННЫМ АРМИРОВАНИЕМ

Д.В. Рева[1], Е.С. Прусов[1,2], В.Б. Деев[2,1]*

[1]Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия
[2]Московский политехнический университет, Москва, Россия
reva-dima@mail.ru

В работе изучены особенности формирования физико-механических свойств литых алюмоматричных композиционных материалов системы Al–Mg_2Si–Ti, полученных методом жидкофазного синтеза с гибридным эндогенным армированием кристаллизационными (Mg_2Si) и реакционными (Al_3Ti) фазами. Проведена оценка влияния содержания Mg_2Si (15, 20 и 25 мас.%), добавки титана (1, 3 и 5 мас.%) как прекурсора для эндогенных алюминидных фаз и теплофизических условий кристаллизации (заливка в стальные и медные изложницы) на твердость и удельную электропроводность синтезированных композитов. Показано, что увеличение содержания Mg_2Si и Ti способствует приросту твердости, но сопровождается снижением электропроводности. Кристаллизация в медной форме для большинства составов обеспечивает более высокие значения электропроводности. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности целевого управления свойствами алюмоматричных композитов путем варьирования их состава и условий кристаллизации в зависимости от приоритетного эксплуатационного назначения литых изделий.

Ключевые слова: *литые алюмоматричные композиты; эндогенное армирование; жидкофазный синтез; условия кристаллизации; твердость; удельная электропроводность*

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CAST ALUMINUM-MATRIX COMPOSITE MATERIALS WITH HYBRID ENDOGENOUS REINFORCEMENT

D.V. Reva[1], E.S. Prusov[1,2], V.B. Deev[2,1]*

[1]Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russia
[2]Moscow Polytechnic University, Vladimir, Russia
reva-dima@mail.ru

The present work investigates the formation features of physical and mechanical properties of cast aluminum matrix composite materials of the Al–Mg_2Si–Ti system produced by liquid-phase synthesis with hybrid endogenous reinforcement by crystallization-derived (Mg_2Si) and reaction-derived (Al_3Ti) phases.

The influence of Mg_2Si content (15, 20, and 25 wt.%), titanium addition (1, 3, and 5 wt.%) as a precursor for endogenous aluminide phases, and thermophysical solidification conditions (pouring into steel and copper molds) on the hardness and specific electrical conductivity of the synthesized composites was evaluated. It is demonstrated that increasing the Mg_2Si and Ti content promotes hardness enhancement but is accompanied by a decrease in electrical conductivity. Solidification in a copper mold provides higher electrical conductivity values for most compositions. The results obtained indicate the fundamental feasibility of targeted control over the properties of aluminum-matrix composites by varying their composition and solidification conditions depending on the priority service purpose of cast products.

Keywords: *cast aluminum matrix composites; endogenous reinforcement; liquid-phase synthesis; solidification conditions; hardness; electrical conductivity*

Введение

В ключевых секторах современной промышленности наблюдается устойчивая тенденция к расширению номенклатуры высокотехнологичных материалов, способных в комплексе удовлетворять разнообразные, зачастую противоречивые требования при сложных условиях эксплуатации деталей, узлов и механизмов. В этом контексте внимание исследователей и практиков по-прежнему сосредоточено на задачах поиска рациональных составов, разработки масштабируемых технологий получения перспективных материалов и изготовления конечной продукции, отвечающей текущим и перспективным потребностям различных отраслей [1, 2].

Особое место среди перспективных материалов занимают литые композиционные материалы, отличительной особенностью которых является возможность их разработки под заданные условия эксплуатации будущих изделий путем проектирования требуемых свойств материала на ранней стадии его создания [3, 4]. Это достигается, в частности, за счет научно обоснованного подбора армирующих и легирующих компонентов, объемной доли, фракционных и морфологических характеристик армирования, его пространственного распределения и т.д. [5, 6]. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее важными характеристиками литых композиционных материалов являются повышенные значения прочности при сжатии, твердости, удельной жесткости, износостойкости, и по этим показателям они существенно превосходят стандартные алюминиевые сплавы [7–10]. Перечисленные преимущества определяют перспективность использования алюмоматричных композитов для производства отливок различного назначения, работающих в условиях интенсивного износа и сжимающих нагрузок в широком температурном и силовом диапазонах [11, 12].

Гибридное эндогенное армирование алюминиевой матрицы фазами кристаллизационного и реакционного происхождения открывает возможности для комплексного управления эксплуатационными характеристиками материала. В частности, как показано ранее в работе [13], введение титана в расплавы системы Al–Mg_2Si

обеспечивает формирование Ti-содержащих интерметаллидов (преимущественно Al_3Ti и др.), способствующих дополнительному повышению свойств и характеристик композита. При этом итоговый комплекс свойств определяется не только соотношением Mg_2Si и Ti, но и условиями кристаллизации, поскольку скорость охлаждения существенно влияет на дисперсность, морфологию и распределение армирующих фаз в литой структуре материала. Несмотря на определенный объем накопленных данных, вопросы комплексного влияния содержания Mg_2Si, добавок титана (как прекурсора алюминидных армирующих фаз) и теплофизических условий кристаллизации на сочетание механических и функциональных свойств (в частности, твердости и удельной электропроводности) алюмоматричных композитов системы Al–Mg_2Si–Ti остаются недостаточно изученными.

В связи с изложенным, целью работы являлась оценка влияния содержания Mg_2Si (15, 20 и 25 мас.%), добавки титана (1, 3 и 5 мас.%) и условий кристаллизации на твердость и удельную электропроводность литых алюмоматричных композитов системы Al–Mg_2Si–Ti.

Материалы и методы

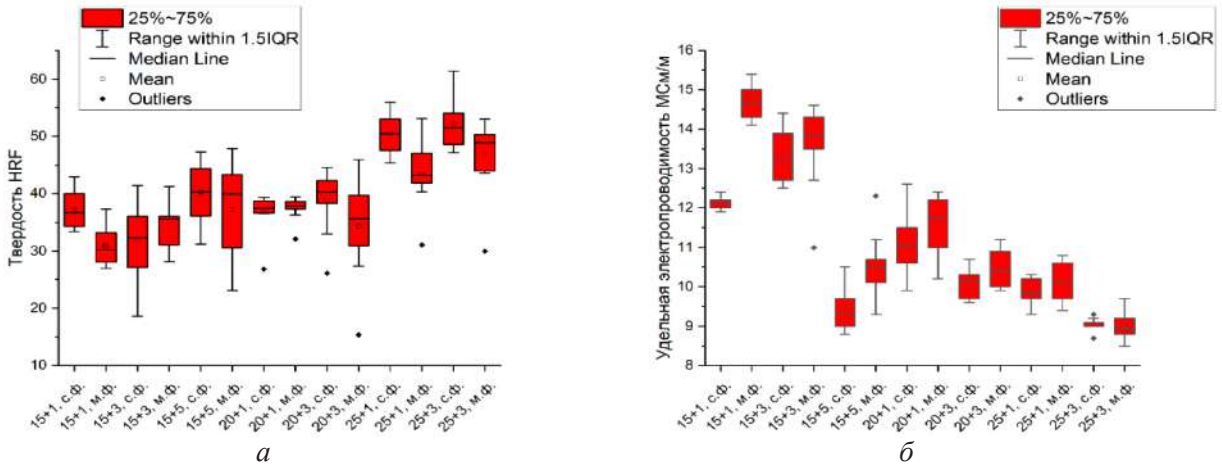
Экспериментальные композиции готовили из первичных металлов: алюминия (≥99,99 % Al), магния (≥99,9 % Mg), кремния (≥99,0 % Si) и титана (≥99,5 % Ti). Формирование Mg_2Si и Al_2Ti в композициях системы Al–Mg_2Si–Ti подтверждено ранее для аналогичных условий жидкофазного синтеза [13]. Плавку проводили в графитовых тиглях емкостью до 1 кг (по алюминию) в шахтной электропечи сопротивления. Перед плавкой шихтовые материалы просушивали при 150 °C. Вначале в тигель загружали и расплавляли алюминий, затем при температуре 800 °C в расплав последовательно вводили кремний, магний и титановый порошок ПТМ-1 фракции 50 мкм (в виде компактных брикетов, завернутых в алюминиевую фольгу), после ввода каждого компонента расплав тщательно перемешивали графитовым стержнем. Расплав выдерживали в течение 30 мин при температуре 850 °C для протекания реакций взаимодействия, после чего снимали шлак, повторно перемешивали и разливали при 720 ± 10 °C в металлические изложницы. Для оценки влияния теплофизических условий кристаллизации на свойства композитов часть образцов отливали в стальные изложницы (Ø20 × 100 мм), а часть в медные изложницы того же размера. Образцы для испытаний изготавливали методом поперечного распила слитков с последующей шлифовкой рабочих поверхностей.

Твердость образцов определяли по методу Роквелла на стационарном твердомере ТН301 по шкале HRF в соответствии с требованиями ГОСТ 9013/ISO 6508. Удельную электропроводность определяли вихретоковым методом на приборе ВЭ-27НЦ/4-5

после калибровки по стандартным алюминиевым образцам. На каждом изучаемом образце выполняли не менее 10 измерений в различных точках сечения с отбраковкой выбросов, затем рассчитывали среднее арифметическое и стандартное отклонение.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены результаты измерений твердости и удельной электропроводности синтезированных композитов в зависимости от содержания армирующей фазы Mg_2Si, добавки титана и условий кристаллизации. На графиках первое число в обозначении состава соответствует содержанию Mg_2Si, мас.%, второе содержанию Ti, мас.%. Например, обозначение «20+3» соответствует композиту Al–20%Mg_2Si–3%Ti. Сокращения «с.ф.» и «м.ф.» указывают на условия кристаллизации (заливку в стальную и медную форму, соответственно).



а *б*

Рис. 1. Влияние содержания Mg_2Si, добавки титана и условий кристаллизации на твердость (а) и удельную электропроводность (б) литых алюмоматричных композитов системы Al–Mg_2Si–Ti

Анализ твердости исследованных композитов показал, что в пределах каждой группы составов значения HRF изменяются в зависимости от содержания Mg_2Si, количества вводимого Ti и условий кристаллизации. Для композитов Al–15%Mg_2Si наибольшая твердость зафиксирована при содержании 5%Ti: 40,22 ± 5,01 HRF при заливке в стальную форму и 37,12 ± 8,77 HRF при заливке в медную форму. В группе Al–20%Mg_2Si максимальное значение получено для состава с 3%Ti в стальной форме – 38,88 ± 5,50 HRF, тогда как при заливке в медную форму более высокий результат показал состав с 1%Ti – 37,43 ± 2,07 HRF. Для композитов Al–25%Mg_2Si наиболее высокие значения твердости отмечены при 3%Ti: 52,20 ± 4,37 HRF в стальной форме и 46,85 ± 6,62 HRF в медной форме.

Для большинства исследованных композитов более высокие значения HRF получены при заливке в стальную форму. Особенно выражено это для составов Al–25%Mg_2Si–1%Ti и Al–25%Mg_2Si–3%Ti, где твердость в стальной форме составляет

соответственно 50,44 ± 3,32 и 52,20 ± 4,37 HRF, а в медной форме – 43,45 ± 5,76 и 46,85 ± 6,62 HRF. По-видимому, это связано с тем, что при кристаллизации в стальной форме менее интенсивный теплоотвод может способствовать более глубокому протеканию реакционного взаимодействия, а также формированию и развитию более выраженной несущей системы кристаллизационных и реакционных фаз.

По результатам измерения удельной электропроводности наиболее высокие значения характерны для композитов с меньшим содержанием Mg_2Si. В группе Al–15%Mg_2Si максимальная электропроводность получена для состава с 1%Ti при заливке в медную форму – 14,68 ± 0,45 МСм/м; для этого же состава в стальной форме значение составило 12,14 ± 0,15 МСм/м. При увеличении содержания Ti до 5% электропроводность в данной группе снижается до 9,41 ± 0,52 МСм/м в стальной форме и 10,51 ± 0,83 МСм/м в медной форме. Для Al–20%Mg_2Si значения находятся в диапазоне 10,08–11,60 МСм/м, а для Al–25%Mg_2Si – в диапазоне 9,02–10,13 МСм/м.

Сравнение условий кристаллизации по электропроводности показывает, что для большинства составов образцы, полученные в медной форме, имеют более высокие значения по сравнению с образцами, залитыми в стальную форму. Наиболее заметное различие наблюдается для Al–15%Mg_2Si–1%Ti: 14,68 ± 0,45 МСм/м в медной форме против 12,14 ± 0,15 МСм/м в стальной. Аналогичная, но менее выраженная тенденция отмечена для Al–20%Mg_2Si–1%Ti, Al–20%Mg_2Si–3%Ti, Al–25%Mg_2Si–1%Ti и Al–15%Mg_2Si–5%Ti. Для состава Al–25%Mg_2Si–3%Ti различия между формами практически не проявляются: 9,04 ± 0,16 МСм/м для стальной формы и 9,02 ± 0,35 МСм/м для медной формы.

Таким образом, в исследованной серии композитов максимальная твердость достигнута для состава Al–25%Mg_2Si–3%Ti, полученного заливкой в стальную форму, тогда как максимальная удельная электропроводность зафиксирована для Al–15%Mg_2Si–1%Ti, полученного заливкой в медную форму. Следует отметить, что изготовление образцов с содержанием 5 % Ti при концентрации Mg_2Si 20 и 25 % оказалось затруднительным вследствие существенного повышения вязкости расплава, что ограничило исследование влияния повышенного содержания титана только системой Al–15Mg_2Si–5Ti, где данный состав показал наибольшую твердость внутри своей группы, но более низкие значения электропроводности по сравнению с образцами, содержащими 1 и 3%Ti.

Выводы

Наибольшие значения твердости получены для высоконаполненных композитов Al–25%Mg_2Si; в частности, наивысший результат в серии экспериментов зафиксирован для состава Al–25%Mg_2Si–3%Ti, полученного заливкой в стальную

форму, и составил 52,20 ± 4,37 HRF. В группе Al–15%Mg_2Si введение 5%Ti также обеспечило повышение твердости относительно составов с меньшим содержанием титана, однако сопровождалось снижением удельной электропроводности. Полученные результаты свидетельствуют, что изменение содержания Mg_2Si, Ti и условий кристаллизации существенно влияет на физико-механические характеристики композитов системы Al–Mg_2Si–Ti, поэтому рациональный состав материала должен выбираться с учетом приоритетных эксплуатационных показателей.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2024-0004, госзадание ВлГУ)

Список литературы

1. Mortensen, A., Llorca, J.: Metal matrix composites. Annu. Rev. Mater. Res. 40, 243–270 (2010).
2. Rohatgi, P.K., Ajay Kumar, P., Chelliah, N.M., Rajan, T.P.D.: Solidification processing of cast metal matrix composites over the last 50 years and opportunities for the future. JOM 72(8), 2912–2926 (2020).
3. Mavhungu, S.T., Akinlabi, E.T., Onitiri, M.A., Varachia, F.M.: Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends. Procedia Manuf. 7, 178–182 (2017).
4. Amirkhanlou, S., Ji, S.: A review on high stiffness aluminum-based composites and bimetallics. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 45, 1–21 (2019).
5. Prusov, E.S., Panfilov, A.A., Kechin, V.A.: Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. Russ. J. Non-Ferrous Met. 58(3), 308–316 (2017).
6. Pramod, S.L., Bakshi, S.R., Murty, B.S.: Aluminum-based cast in situ composites: a review. J. Mater. Eng. Perform. 24, 2185–2207 (2015).
7. Ozkan, T., Tutuk, I., Acar, S., Gecu, R., Guler, K.A.: Microstructural, hardness, and wear properties of Mg_2Si-reinforced Al matrix in-situ composites produced by low superheat casting. Mater. Today Commun. 38, 107937 (2024).
8. Biswas, P., Paliwal, M., Mondal, M.K.: Thermochemical behaviour, solidification, thermal stability and oxidation of Al–Mg_2Si composites: An experimental and thermodynamic study. Mater. Today Commun. 35, 105913 (2023).
9. Lin, F., Ren, M., Wu, H., Jia, F., Yang, M., Chen, Z., Jiang, Z.: In Situ Formation of Al_3Ti and Its Effects on the Microstructure, Hardness and Tribological Properties of Al Matrix Composites with Various Ti Contents. Crystals 13, 805 (2023).
10. Ram, S.C., Chattopadhyay, K., Bhushan, A.: A literature review on Al–Si alloy matrix based in situ Al–Mg_2Si FG-composites: Synthesis, microstructure features, and mechanical characteristics. Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci. 237, 919–940 (2023).
11. Macke, A., Schultz, B.F., Rohatgi, P.: Metal matrix composites offer the automotive industry an opportunity to reduce vehicle weight, improve performance. Adv. Mater. Process. 170(3), 19–23 (2012).
12. Pandee, P., Sankanit, P., Uthaisangsuk, V.: Structure-mechanical property relationships of in-situ A356/Al_3Zr composites. Mater. Sci. Eng. A 866, 144673 (2023).
13. Prusov, E., Deev, V., Rakhuba, E.: Aluminum matrix in-situ composites reinforced with Mg_2Si and Al_3Ti. Mater. Today Proc. 11(1), 386–391 (2019).

МЕТОД СИНТЕЗА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И БОРА

Г.Н. Чурилов[1,2], А.М. Жижаев[1,3], Н.С. Николаев[1], Г.А. Глущенко[1], В.И. Елесина[1,2]*

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Институт инженерной физики и радиоэлектроники, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
[3]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
churilov@iph.krasn.ru

В работе описывается метод получения и свойства металломатричных композитов на основе алюминия и бора (Al-B), вводимого в качестве легирующей добавки с потоком аргоновой плазмы, образующейся в дуговом разряде плазмотрона с переменным током питания килогерцового диапазона частот (66 кГц). Разработанный нами метод и изготовленная на его основе установка отличаются простотой реализации, возможностью управления параметрами синтеза. Использовалось последовательное подключение дугового разряда и индуктора, чем достигалась синфазность токов разряда и индуктора, приводящая к эффективному электромагнитному перемешиванию расплава. Исследовано распределение интенсивности излучения бора по длине разряда в плазменном потоке аргона. Полученные результаты позволили найти область максимального содержания атомизированного бора относительно атомарного содержания меди и совместить ее с поверхностью расплава. Структура композитов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлена высокая степень равномерного распределения легирующей добавки бора во всех полученных металломатричных композитах. Для объемных образцов проведена оценка механических свойств. Показано, что механические свойства синтезируемых композитов зависят от химического состава расплава, что является важным технологическим параметром для оптимизации процесса синтеза.

Ключевые слова: *металломатричные композиты; алюминий; бор; плазменный синтез; аргоновая плазма; дуговой разряд; электромагнитное перемешивание; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; механические свойства; распределение легирующей добавки*

SYNTHESIS METHOD AND PROPERTIES OF ALUMINUM- AND BORON-BASED METAL-MATRIX COMPOSITES

G.N. Churilov[1,2], A.M. Zhizhaev[1,3], N.S. Nikolaev[1], G.A. Glushchenko[1], V.I. Elesina[1,2]*

[1]Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – a separate division of the FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

[2]Institute of Engineering Physics and Radioelectronics, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[3]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – an independent unit of the FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
churilov@iph.krasn.ru

This paper describes a method for producing aluminum-boron (Al-B) metal-matrix composites, in which boron is introduced as an alloying additive via an argon plasma stream generated by an AC-powered arc discharge (at a frequency of 66 kHz). The method and the corresponding apparatus developed by the authors are characterized by their ease of implementation and the ability to control synthesis parameters. A series connection between the arc discharge and an inductor was employed to synchronize their currents, which facilitated effective electromagnetic stirring of the melt. The distribution of boron emission intensity along the length of the arc discharge within the argon plasma stream was investigated. These findings made it possible to identify the region with the highest concentration of atomized boron – relative to the atomic content of copper and to align this region with the surface of the melt. The structure of the composites was examined using a scanning electron microscope. Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed a high degree of uniform distribution of the boron alloying additive throughout the resulting metal-matrix composites. The mechanical properties of bulk samples were also evaluated. It is shown that the mechanical properties of the synthesized composites depend on the chemical composition of the melt, which serves as a critical technological parameter for optimizing the synthesis process.

Keywords: *metal matrix composites; aluminum; boron; plasma synthesis; argon plasma; arc discharge; electromagnetic stirring; energy dispersive X-ray spectroscopy; mechanical properties; distribution of alloying additive*

Введение

Развитие методов получения материалов с улучшенными характеристиками является одной из важнейших задач современного материаловедения [1, 2]. Металломатричные композиты на основе алюминия рассматриваются в качестве замены традиционных материалов для большого числа конструкционных применений [3]. Их механические свойства зависят не только от количества вводимой легирующей добавки, но и от равномерности ее распределения в объеме [4]. Добавление бора, обладающего такими свойствами как высокая прочность, термостойкость, поглощение нейтронов, высокая плотность энергии и высокая теплотворная способность [5], приводит к получению материалов с характеристиками, подходящими для использования в аэрокосмической, машиностроительной, атомной и других отраслях промышленности [3, 5-7].

Возникающие при синтезе сложности, в виде наличия оксидной пленки, плохой диффузии частиц бора в расплаве алюминия, обусловлены плохим взаимным смачиванием частиц бора с материалом металлической матрицы [8], не достаточ-

но интенсивным перемешиванием матричного материала и легирующей добавки (особенно при малых размерах вводимых частиц). Эти сложности можно решить путем тщательного подбора оптимальных технологических режимов процесса, разработки или усовершенствования метода синтеза.

В данной работе описывается разработанный нами метод синтеза металломатричных композитов, основанный на плазменном введении в объем металлической матрицы легирующей добавки в порошковом состоянии. Использовался плазмотрон с переменным током питания килогерцового диапазона частот (50-100 кГц), преимущества которого подробно описаны в работе [9]. Метод прост в реализации, характеризуется возможностью управления параметрами синтеза, возможностью работы при атмосферном давлении с различными плазмообразующими газами (нами использовался аргон в качестве плазмообразующего и транспортного одновременно), а также реализованной возможностью последовательного подключения плазмотрона к источнику питания вместе с индуктором для получения равномерно перемешанного расплава [10].

Материалы и методы

С целью определения области в потоке плазмы, в которой бор максимально атомизирован, для дальнейшего ее совмещения с поверхностью расплава была проанализирована интенсивность излучения бора и распределение по длине разряда атомарной компоненты бора. Использовались метод атомно-эмиссионной спектроскопии и установка для атомно-эмиссионного анализа с применяемым в качестве источника света плазмотроном килогерцового диапазона частот [11]. Этот же плазмотрон использовался для синтеза металломатричных композитов. Источником питания для плазмотрона (генерирующего поток плазмы) и индуктора (нагревающего тигель) являлся генератор переменного тока (66 кГц). При этом полная мощность потребления всей установки составляла 8 кВт, мощность потребления плазматрона составляла 3,4 кВт. Использовалось последовательное подключение дугового разряда и индуктора. Такое подключение обеспечивало синфазность токов разряда и индуктора, приводящая к эффективному электромагнитному перемешиванию расплава [12].

В процессе синтеза плазмотрон и тигель с расплавом помещались в камеру, в которую подавался гелий с расходом не более 1,5 л/мин. Плазма генерировалась в дуговом разряде, между торцевым медным электродом и поверхностью расплава металла. Поверхность расплава располагалась на расстоянии 6-7 мм от торца медного электрода с осевым отверстием, через которое подавался плазмообразующий и транспортный газ – аргон, при расходе 3,5 л/мин. После обработки, расплав алюминия охлаждался [12].

Для исследования физико-химических свойств внутренней поверхности поперечного сечения, слиток распиливался на пластины толщиной 2-3 мм, которые далее полировались. Перед проведением измерений поверхностное загрязнение образцов устраняли путем промывки в NaOH (10%). Элементный анализ и распределение бора в объеме алюминиевой матрицы оценивались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на настольном сканирующем электронном микроскопе TM4000 Plus (Hitachi, Япония), оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром SCU с сухим кремний-дрейфовым детектором XFlash Detector 630 Hc (Bruker) и системой обработки изображений Espirit (Bruker). Для этих целей также использовался высокоразрешающий сканирующий электронный микроскоп S5500 (Hitachi, Япония). Изображения были получены на микроскопе TM4000 Plus в режиме обратного отражения электронов при ускоряющем потенциале 20 кэВ и на микроскопе S5500 в режиме вторичных электронов при ускоряющем потенциале 3 кэВ. Определение размеров частиц проводилось на основе обработки результатов фотографий полученных методом растровой микроскопии в режиме картирования [12].

Для определения механических свойств были проведены предварительные оценки твёрдости и прочности на разрыв образцов с известным содержанием бора (7,22±2,7 («Слиток 1»), 8,53±2,6 («Слиток 2») мас.%). Исследования проводились на электромеханической испытательной машине Tinius Olsen 100ST согласно стандарту ASTM D638. Образцы устанавливались в захваты испытательной машины и нагружались со скоростью 100 мм/мин до разрушения. В процессе испытаний проводилась запись диаграмм «нагрузка-перемещение» образца в автоматическом режиме с использованием соответствующего программного обеспечения. Для обеспечения точности измерений использовался датчик малой силы, рассчитанный на 250 Н. Образцы представляли собой пластины шириной 8х100х1 мм [12].

Результаты и дискуссии

На рис. 1 приведены распределения относительной интенсивности излучения линий бора и меди по длине разряда.

За ноль взята точка, лежащая на плоскости торца нижнего электрода. Более высокая интенсивность линий меди вблизи торца объясняется более высокой плотностью плазмы из-за её локализации вблизи выходного отверстия полого электрода. Некоторый «провал» общей интенсивности излучения на высоте 2 мм от торца объясняется влиянием магнитного поля электрода-индуктора на плазменный поток медно-аргоновой плазмы. Был проведён анализ серий спектров с целью установления относительного содержания атомов бора в плазменном потоке. Для этого

в каждом спектре в качестве внутреннего стандарта были взяты две линии меди, а содержание бора определялось по двум линиям бора. Интенсивность каждой линии бора была нормирована на интенсивность каждой линии меди попарно, после чего полученная величина в относительных единицах была усреднена и представлена в виде графика (кривая F, рис. 1) [12].

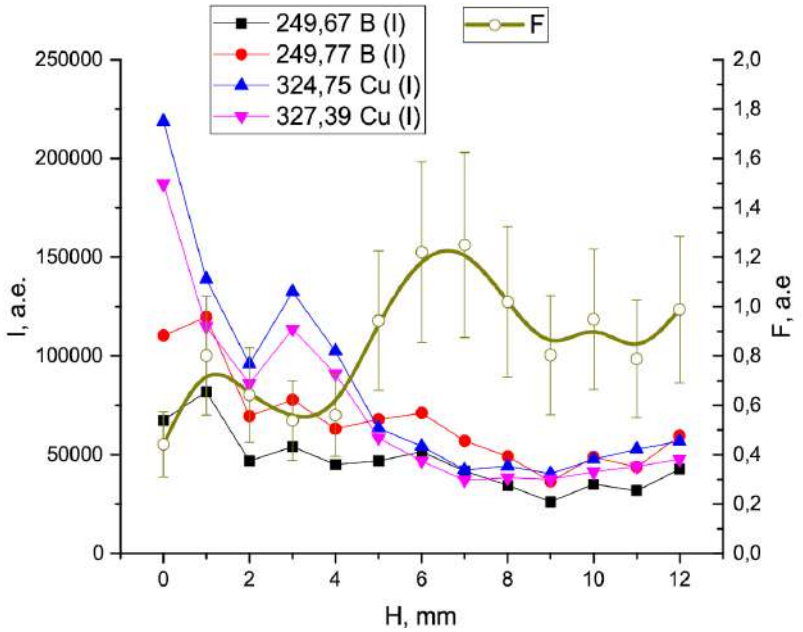
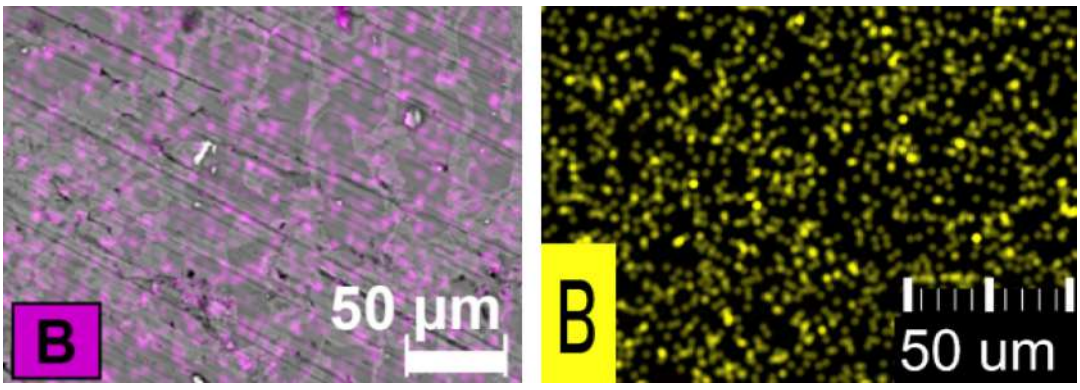


Рис. 1. Картина распределения интенсивности излучения линий бора I, а.е. (B (I) 249,67 мм, B (I) 249,77 нм) и меди (Cu (I) 324,75 нм, Cu (I) 327,39 нм) по длине разряда и распределения отношения суммарной интенсивности излучения бора к суммарной интенсивности излучения меди (F, усл. ед.) для областей наблюдения, находящихся на разном расстоянии от торца нижнего электрода (H) [12]

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии была установлена высокая степень равномерного распределения бора в алюминиевой матрице (рис. 2).



(а) (б)

Рис. 2. Фотографии образцов металломатричных композитов Al-B, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа при 800-кратном увеличении в режиме картирования: (а) – образец, содержащий 7,22 мас.% бора, (б) – образец, содержащий 7,8 (±2,5) мас.% бора [9]

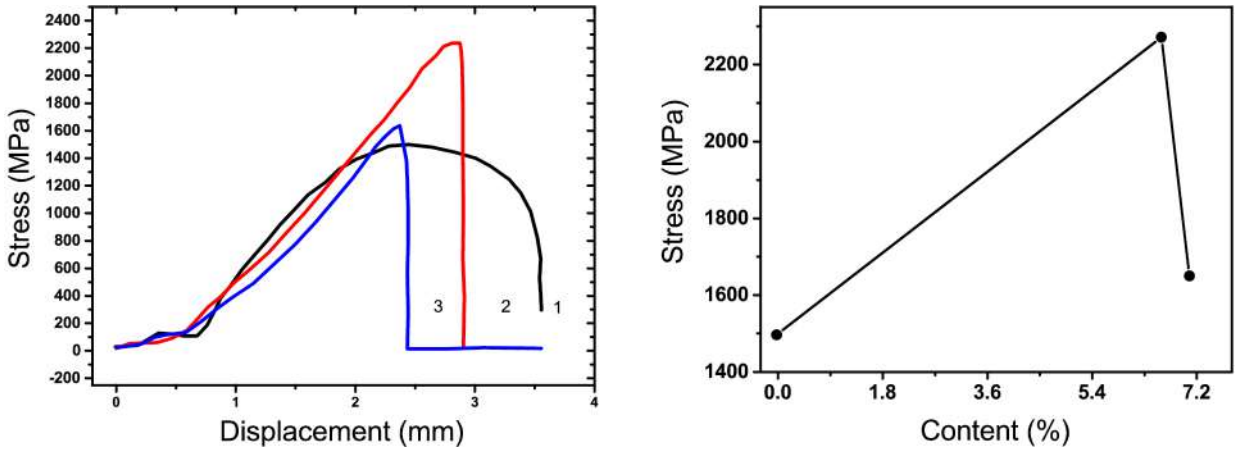
На рис. 2 видно равномерное распределение бора в объеме алюминия. Элементный состав металломатричного композита Al-B представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Элементный состав Al-B, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме картирования [12]

Элемент	Атомный №	Концентрация, мас.%	Концентрация, ат.%	Ошибка, %
Алюминий	13	92,78	85,65	4,2
Бор	5	7,22	14,35	2,7

Графики зависимости механического напряжения от перемещения образцов алюминия с разным содержанием бора представлены на рис. 3.



(а) (б)

Рис. 3. (а) – зависимость напряжения от перемещения образцов: 1 – исходный алюминий; 2 – «Слиток 1»; 3 – «Слиток 2»; (б) – зависимость напряжения от содержания бора [12]

На зависимости напряжение-перемещение кривая для образца исходного алюминия (1), обработанного потоком плазмы килогерцового диапазона частот, демонстрирует наиболее выраженное пластическое поведение: после линейного упругого участка наблюдается протяженная площадка пластического течения, что характерно для материала, способного к значительной деформации до разрушения (рис. 3а). Кривые для легированных образцов принципиально иные. «Слиток 1» (2), обладающий максимальной прочностью (~2265 МПа), показывает упругое поведение вплоть до разрушения, что указывает на очень ограниченную макропластичность, несмотря на высокое сопротивление разрушению. «Слиток 2» (3) ведет себя схожим образом, но с более низким пределом прочности (~1645 МПа). Такое поведение, характерное для хрупких и сверхпрочных материалов, свидетельствует о том, что механизм пластической деформации в композитах, усиленных дисперсными частицами карбидов и боридов, радикально отличается от деформации исходного алюминия и протекает в значительно более локализованной форме.

На графике зависимости напряжения разрыва от номинальной концентрации бора наблюдается ярко выраженный экстремум (рис. 3б). Прочность исходного алюминия, обработанного потоком плазмы килогерцового диапазона частот, имеет высокое значение ~1497 МПа. При введении 7,22 мас.% бора (образец «Слиток

1») прочность резко возрастает до максимального значения ~2265 МПа. Однако увеличение концентрации бора до 8,53 мас.% (образец «Слиток 2») приводит не к продолжению роста, а к значительному снижению прочности до уровня ~1645 МПа, формируя на графике острый пик, что однозначно указывает на существование оптимальной концентрации легирующего элемента для данных условий синтеза, за пределами которой свойства материала деградируют [12].

Выводы

Исследования показали принципиальную возможность получения в плазме килогерцового диапазона частот объемных металломатричных композитов Al-B. Предложенный метод получения металломатричных композитов позволяет производить материал с высокой степенью равномерного распределения в объеме легирующей добавки. Представленное механическое поведение и прочностная зависимость являются прямым следствием протекания сложных процессов при плазмохимической обработке алюминия, а также образования сложного фазового состава и микроструктуры образцов.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00794, https://rscf.ru/project/25-29-00794/.

Список литературы

1. Tsepeleva A., Novák P., Kolesnichenko E., Michalcová A., Kačenka Z., Kubásek J. Heat Treatment of Aluminum Alloys with the Natural Combination of Dopants. Materials. 2022;15(16):5541. https://doi.org/10.3390/ma15165541
2. Zhai W., Bai L., Zhou R., Fan X., Kang G., Liu Y., Zhou K. Recent progress on wear-resistant materials: designs, properties, and applications. Advanced Science. 2021;8(11):2003739. https://doi.org/10.1002/advs.202003739
3. Ramnath B.V., Elanchezhian C., Jaivignesh M., Rajesh S., Parswajinan C., Ahmed Ghias A.S. Evaluation of mechanical properties of aluminium alloy–alumina–boron carbide metal matrix composites. Materials & Design. 2014;58:332–338. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.068
4. Blaz L., Kaneko J., Sugamata M., Kamei R. Structural features of mechanically alloyed Al–PbO and Al–PbO–WO_3 composites. Materials Science and Engineering: A. 2003;349(1-2):111–119. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00795-5
5. Han L., Wang R., Chen W., Wang Z., Zhu X., Huang T. Preparation and Combustion Mechanism of Boron-Based High-Energy Fuels. Catalysts. 2023;13:378(1–16). https://doi.org/10.3390/catal13020378
6. Ren J.-Y., Ji G.-C., Guo H.-R., Zhou Y.-M., Tan X., Zheng W.-F., Xing Q., Zhang J.-Y., Sun J.-R., Yang H.-Y., Qiu F., Jiang Q.-C. Nano-Enhanced Phase Reinforced Magnesium Matrix Composites: A Review of the Matrix, Reinforcement, Interface Design, Properties and Potential Applications. Materials. 2024;17(10):2454. https://doi.org/10.3390/ma17102454

7. Yakin A., Avar B., Simsek T., Chattopadhyay A.K. Synthesis of boron-based alloys and compounds by mechanical alloying: A review. Materials Today Communications. 2023;37:106980. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106980
8. Arivumani R., Ramkumar C., Rajasekaran D., Palanisamy M., Sridharanidharan J., Dhanaraj N., Deenadhayalan S. Processing of ceramic matrix composites by RMI technique and characterization of the (Al, Si, B_4C) components of composites. Archives of Metallurgy and Materials. 2025;70(2):869–878. https://doi.org/10.24425/amm.2025.153488
9. Churilov G.N., Glushenko G.A., Zhyzhaev A.M., Nikolaev N.S., Elesina V.I., Vnukova N.G., Tokmin A., Lopatin V., Kastyuk M., Loktev A.N. Uniform alloying of aluminium with boron. Pramana – J. Phys. 2026;100:83. https://doi.org/10.1007/s12043-025-03105-0
10. Churilov G.N., Nikolaev N.S., Glushenko G.A., Elesina V.I., Isakova V.G., Tomashevich Ye.V. Obtaining particles with the structure Mg@C and (Mg@C)@Pd, their properties and stability in the hydrogenation/dehydrogenation processes. International Journal of Hydrogen Energy. 2022;47(11):7299–7309. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.042
11. Vnukova N.G., Kolonenko A.L., Glushchenko G.A., Burkova A.P., Churilov G.N. Rapid analysis of monolithic substances by atomic emission spectroscopy. Technical Physics Letters. 2010;36(10):933–934. https://doi.org/10.1134/S1063785010100172
12. Churilov G.N., Nikolaev N.S., Glushenko G.A., Vereshchagin S.N., Zhyzhaev A.M., Elesina V.I., Vnukova N.G., Lopatin V.A., Bukhtuev D.A. Application of Kilohertz Frequency Plasma for Producing Metal Matrix Composites with Uniformly Distributed Alloying Additive. Physics of Metals and Metallography. 2026;127(8):828–837. https://doi.org/10.1134/S0031918X26601083

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ЗАЧИСТКИ СЛИТКОВ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ AL С ЦЕЛЬЮ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Г. Шевченко[1], М.Н. Бакланов[2], Д.А. Еселевич[1], А.В. Конюкова[1], Н.А. Попов[1], М.В. Трубачев[2]*

[1]Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]АО «Уралредмет», Верхняя Пышма, Россия
shevchenko@ihim.uran.ru

Приведены результаты исследования химического, фазового и гранулометрического состава пыли, образующейся в процессе получения лигатур системы V-Al. Показано, что механоактивация в планетарной мельнице позволяет использовать образующиеся отходы производства для синтеза композиционных материалов с алюминиевой матрицей, упрочненной интерметаллидами Al_3V, $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13}.

Ключевые слова: *дисперсные продукты; зачистка слитков; лигатуры на основе Al; V-Al; химический состав; фазовый состав; гранулометрический состав; механоактивация; планетарная мельница; композиционные материалы; алюминиевая матрица; интерметаллиды*

STUDY OF DISPERSED PRODUCTS FROM THE GRINDING OF AL-BASED ALLOY INGS TO ADDRESS THE CHALLENGES OF THEIR USE IN THE PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS

V.G. Shevchenko[1], M.N. Baklanov[2], D.A. Eselevich[1], A.V. Konyukova[1], N.A. Popov[1], M.V. Trubachev[2]*

[1]Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
[2]Uralredmet JSC, Verkhnyaya Pyshma, Russia
shevchenko@ihim.uran.ru

This paper presents the results of a study of the chemical, phase, and particle size distribution of the dust generated during the production of V-Al alloys. It is shown that mechanical activation in a planetary mill allows the resulting production waste to be used for the synthesis of aluminum-matrix composite materials reinforced with the intermetallic compounds Al_3V, $Al_{23}V_4$, and Fe_4Al_{13}.

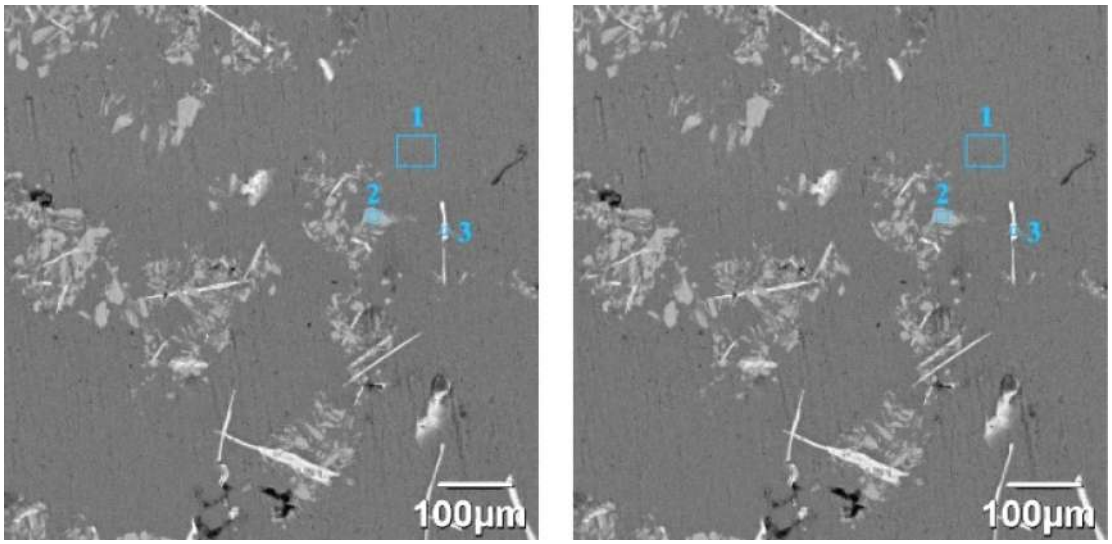
Keywords: *dispersed products; ingot cleaning; Al-based master alloys; V-Al system; chemical composition; phase composition; particle size distribution; mechanical activation; planetary mill; composite materials; aluminum matrix; intermetallic compounds*

Введение

Переработка техногенных отходов становится одной из важнейших задач для сохранения ресурсной базы, снижении экологической нагрузки в мировой металлургии [1] и вовлечению вторичного сырья в хозяйственный оборот [2]. Цель настоящей работы- поиск и оптимизация способов использования дисперсных отходов (пыли дробеметной, ПД), образующейся в процессе производства лигатур системы V-Al, для получения композиционных материалов на основе алюминия с высокими функциональными свойствами.

Экспериментальная часть

Результаты исследования ПД, образовавшейся в процессе производства лигатур системы V-Al марок ВнАл-1 и ВнАл-65, подвергнутых измельчению в планетарной центробежной мельнице, позволили установить оптимальные условия размола. Методом рентгеновского фазового анализа установлены особенности изменения фазового состава и степени его кристалличности в процессе механохимической активации.



а) б)

Рис. 1. Микроструктура композитов после использования ПД, подвергнутых размолу: Al+ПД$_{ВнАл-1}$ (а) и Al+ПД$_{ВнАл-65}$ (б).

Композиты готовились путем смешения порошка алюминия марки АПЖ с 5 масс.% механо-активированной пудры от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65, прессования таблеток и спекания в вакуумной печи при температуре 750^{0}С в аргоне. Рентгеновский фазовый анализ показал наличие в структуре спеченного материала (алюминиевой матрице) интерметаллидов- Al_3V, $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13}, равномерно распределенных в поле изготовленных шлифов [Рис.1]. Показаны причины появления интерметаллидов $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13}и отсутствие кристаллических оксидных фаз.

Полученные композиты по твердости близки к известным алюминиевым сплавам: авиаль АД35($HV_{0,1}$68,5), силумины (47-73,7)

Финансирование. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Регистрационный номер 124020600007-8)

Список литературы

1. Gerold E., Luznik L, Samberger S., Antrekowitsch H. Sustainable extraction and recycling of non-ferrous metals: a review from a European perspective. Pholos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.: 2024; 382.2024, Art.20240173.
2. Крупнов Л.В., Мидюков Д.О., Дациев М.С., Ильин В.Б. Изменение ресурсной базы производства тяжелых цветных металлов на примере меди и никеля. Горный журнал.2024; (3): 10-16.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ Al-Ti

Н.А. Попов, Л.А. Акашев, В.Г. Шевченко

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
shevchenko@ihim.uran.ru

Методом одноволновой эллипсометрии исследовано окисление на воздухе поверхности поликристаллических сплавов алюминия с добавками 1.7%, 4.5% и 7.5ат.% титана. Рост толщин оксидных слоёв на поверхности сплавов происходит медленнее, чем на обычном нелегированном алюминии, что объясняется термической устойчивостью интерметаллидов типа Al_3Ti, входящих в структуру сплавов.

Ключевые слова: *термическое окисление; сплавы Al-Ti; одноволновая эллипсометрия; оксидные слои; поликристаллические сплавы; интерметаллиды; Al_3Ti; кинетика окисления; термическая устойчивость*

THERMAL OXIDATION OF Al-Ti ALLOYS

N.A. Popov, L.A. Akashev, V.G. Shevchenko

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia
shevchenko@ihim.uran.ru

The oxidation of the surfaces of polycrystalline aluminum alloys containing 1.7%, 4.5%, and 7.5 at.% titanium was studied using single-wave ellipsometry. The growth rate of oxide layers on the surface of the alloys is slower than on ordinary unalloyed aluminum, which is explained by the thermal stability of Al_3Ti-type intermetallic compounds present in the alloy structure.

Keywords: *thermal oxidation; Al-Ti alloys; single-wavelength ellipsometry; oxide layers; polycrystalline alloys; intermetallic compounds; Al_3Ti; oxidation kinetics; thermal stability*

Введение

Ранее [1] было показано, что легирующие добавки переходных металлов (Ti, Zr, Hf) показывают различный характер влияния на термическую устойчивость поверхности алюминия к окислению на воздухе. Отмечалось, что добавки как 6%, так и 18ат.%Ti существенно замедляют рост толщины оксидного слоя поликристаллического алюминия. В данной работе подробнее рассматривается влияние на этот процесс более низкого диапазона концентраций Ti, а именно - 1.7%, 4.5% и 7.5ат.%, т.е. представляющих больший интерес с экономической точки зрения.

Экспериментальная часть

Исследуемая поверхность сплавов представляет собой двухфазную структуру и состоит из алюминия, и находящихся в нем частиц фазы Al3Ti [Рис.1]. Крупность и количество интерметаллидной фазы увеличивается с возрастанием содержания титана. Сплавы были получены с помощью метода, описанного в работе [1] при температурах 800-850°С, что значительно ниже температуры плавления Ti. Исследуемая поверхность образцов была отполирована алмазными пастами АСМ 1/0 и АСМ 0/5 до получения зеркального отражения и промывалась в смеси ацетона и этилового спирта. Рост толщин оксидных слоев обеспечивался термическим нагревом образцов на воздухе при температуре 600°С. Отжиг проводился интервалами по 10 минут в трубчатой печи. После каждого интервала образцы вынимали из печи, и после остывания до комнатной температуры исследуемая поверхность образцов измерялась методом эллипсометрии. Измерения проводились на одноволновом лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М нулевым методом.

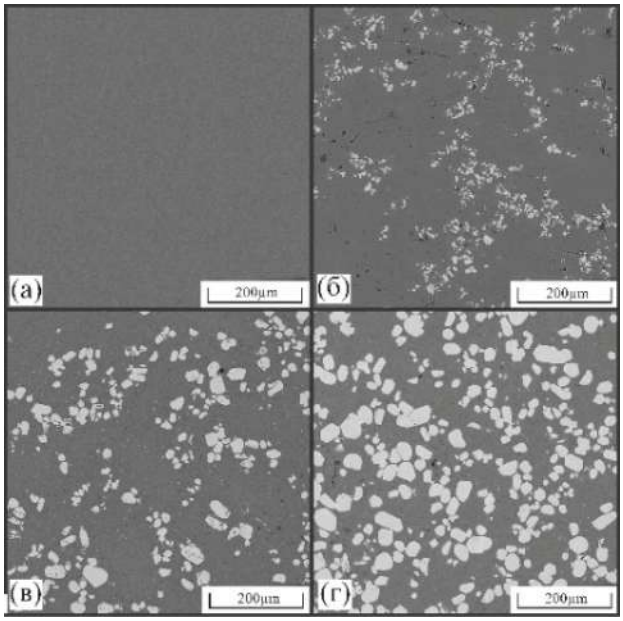


Рис. 1. Микрофотографии структуры поликристаллических образцов алюминия (а) и его сплавов с 1.7% Ti (б), 4.5%Ti (в), 7.5 % Ti (г)

Для получения оптических данных (показателя преломления n и коэффициента поглощения k) оксидных пленок и металлической подложки (сплава) образов использовали многоугловые [2] и иммерсионные эллипсометрические измерения [3,4] в дополнительных внешних средах с разным показателем преломления (анисовое масло- 1.51, монобромнафталин – 1.657). В таблице 1 приведены усредненные оптические постоянные поверхности, полученные этими двумя методиками, относящиеся к длине волны λ=0.6328 мкм.

Таблица 1	оксидная пленка		подложка (сплав)	
образец	n_1	k_1	n_2	k_2
Al исходный	1.65(±0.01)	0-0.1	2.2(±0.1)	7(±0.01)
Al-1.7ат.%Ti	1.79(±0.02)	0-0.304	2.3	7.6
Al-4.5ат.%Ti	1.78(±0.01)	0-0.1	2.24(±0.05)	7.37(±0.05)
Al-7.5ат.%Ti	1.78(±0.05)	0-0.1	2.24(±0.1)	7.4(±0.1)

Полученные данные были использованы для расчета толщин оксидных слоев в процессе интервальных отжигов образцов (Рис.2).

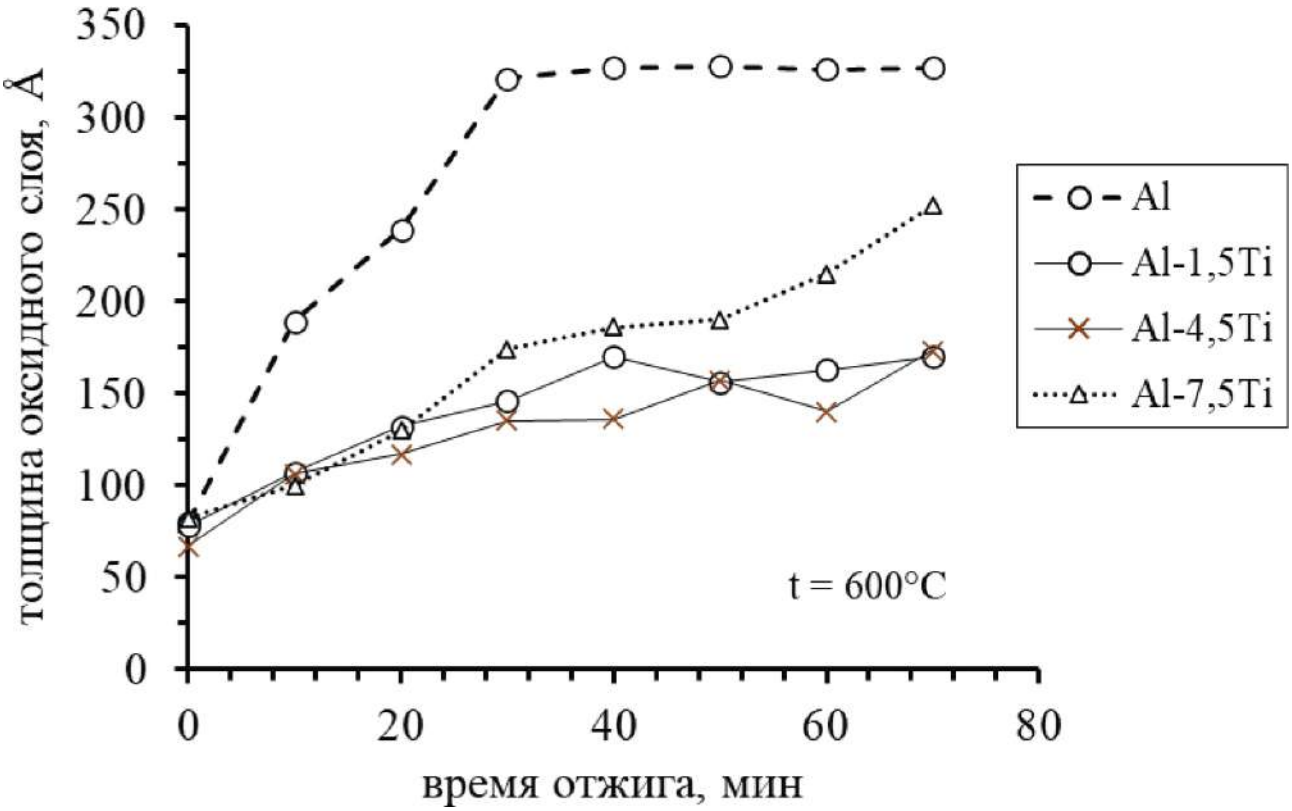


Рис. 2. Зависимости толщины оксидных пленок на образцах алюминия и сплавов Al-Ti

Эти зависимости, в целом, согласуются с данными, полученными в работе [1]. Добавки титана значительно замедлили рост оксидной пленки алюминия на всей продолжительности эксперимента. Видно, что исследуемые концентрации титана одинаково воздействуют на прирост толщины окисла на поверхности сплавов на первых интервалах выдержки (до 20 минут). При последующих отжигах наблюдается разброс значений толщин оксидов. Он связан с влиянием чередования процессов нагрева и охлаждения образов. Так как сплавы, в отличие от простого поликристаллического образа алюминия, имеют двухфазную структуру, наличие границ раздела фаз усиливает растрескивание пленки, неизбежно возникающее в процессе ее нарастания на границе металл – оксид ввиду разности коэффициентов термического расширения этих фаз, а также фаз алюминий- интерметаллид Al_3Ti. Наибольшее возрастание толщины слоя на сплаве, содержащем 7.5ат.%Ti может

объясняться повышенным числом границ раздела как в подложке (фазы Al_3Ti и металлического алюминия, рис.1), так и в оксидной пленке (механическая смесь оксидов титана и алюминия). Из полученных результатов можно заключить, что нет прямой зависимости между концентрацией легирующей добавки титана и скоростью роста толщины оксидной пленки.

Список литературы

1. Popov N.A., Skachkov V.M., Akashev L.A., Eselevich D.A., Baklanova I.V. A study of oxide layer growth on the surface of aluminium alloys with Ti, Zr, Hf during heating in air. Thin Solid Films, 2021; 738: 138961
2. Основы эллипсометрии / Под. Ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1979. 424с
3. Егорова Г.А. Потапов Е.В. Раков А.В. Эллипсометрия тонких прозрачных пленок на алюминии. Оптика и спектроскопия, 1976; 41 (4); 643-647.
4. Тягай В.А., Ширшов Ю.М., Растрененко Н.А. Исследование структур диэлектрик-полупроводник методом эллипсометрии с иммерсией. Украинский физический журнал, 1978; 23 (10); 1683-1687

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛИТОВЫХ ШЛАМОВ АГК, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Л.Т. Кулему, В.А. Макаров, В.Г. Михеев, Э.А.Т. Ли*

Институт цветных металлов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

laurentthiebokoulemou1999@gmail.com

При комплексном исследовании белитовых шламов Ачинского глиноземного комбината (АГК), были получены новые данные о их минералого-геологических особенностях, позволяющие предложить направления промышленного использования при повторной переработке.

Из новых, перспективных направлений применения белитовых шламов можно выделить следующие: материал для карбонизации - поглощения CO_2, сырье для производства лакокрасочных материалов, а также как массив для концентрирования благородных, редких и рассеянных элементов.

Ключевые слова: *белитовые шламы; Ачинский глинозёмный комбинат (АГК); минералого-геохимические особенности; физические свойства; карбонизация; поглощение CO_2; лакокрасочные материалы; концентрирование элементов; благородные металлы; редкие и рассеянные элементы*

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND PHYSICAL PROPERTIES OF AGK WHITE SLUDGE, WHICH OPEN UP NEW POSSIBILITIES FOR ITS USE IN THE NATIONAL ECONOMY

L.T. Kulemu, V.A. Makarov, V.G. Mikheev, E.A.T. Li*

Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

laurentthiebokoulemou1999@gmail.com

Comprehensive investigations of the belitic sludges from the Achinsk Alumina Plant (AGK) have yielded new mineralogical and geological data that support proposed routes for industrial reuse via secondary processing.

Promising applications identified include their use as a material for carbonation (CO_2 sequestration), as a feedstock for the manufacture of paints and coatings, and as a matrix for concentrating precious, rare and trace elements.

Keywords: *belite sludges; Achinsk Alumina Plant (AAP); mineralogical and geochemical features; physical properties; carbonation; CO_2 absorption; paint and coating materials; concentration of elements; noble metals; rare and trace elements*

Введение

Ачинский глинозёмный комбинат (ОАО «РУСАЛ Ачинск») был введен в эксплуатацию в 1973 году. Получение глинозема на комбинате осуществляется переработкой нефелиновой руды Кия-Шалтырского месторождения. При этом про-

исходит образование большого количества отходов – белитового шлама, который складируется на шламохранилище, расположенном в пойме р. Чулым (рис. 1). На сегодняшний день объёмом накоплений составляет более 300 млн т при занимаемой площади ≈90 га и высоте отвалов до 100 м.

Изучение свойств шлама и возможностей его использования в народном хозяйстве началось практически одновременно со временем начала работы комбината. С тех пор были установлены различные области его применения: производство белитового цемента, содопродуктов, использование его в качестве мелиорантов (раскислителей почв), сорбентов, пищевых добавок в корма для птиц.

Несмотря на широкий спектр потребительских свойств белитового шлама, объем его повторного использования не значителен (не более 20% от поступления на карту намыва) и не сопоставим с масштабом и скоростью накопления.

Проведенное на кафедре Геологии месторождений и методики разведки ИЦМ СФУ детальное изучение минерального состава и химических свойств шламов позволили предложить ряд новых направлений использования шламов в народном хозяйстве. В частности, оценена способность белитовых шламов, содержащих силикаты кальция/магния/железа, связывать CO_2 в формах стабильных карбонатов при соответствующей физико-химической обстановке.

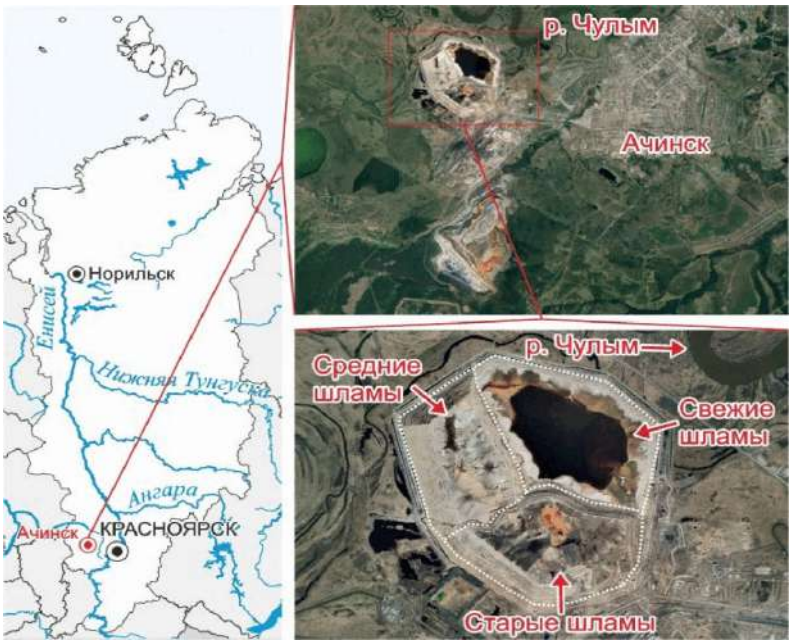


Рис. 1. Расположение шламохранилища АГК и его общий вид с отмеченными картами намыва различного срока заложения: свежие шламы (0–5 лет хранения); средние шламы (5–25 лет хранения); старые шламы (25–50 лет хранения)

Также исследованиями установлено, что фазовые превращения, происходящие в массиве шламов при хранении, отражаются на их физико-химических свойствах и окраске (цвет варьирует от коричнево-серого до серовато-коричневого). В ходе

опытных работ выявлены технологические перспективы использования шламов как лакокрасочного сырья.

Кроме того, минералого-геологический состав белитовых шламов и состав оборотных вод, локализованных на шлакоотвале свидетельствует о наличии условий способствующих накоплению редких и рассеянных элементов в концентрациях, существенно превышающих фоновый уровень, что делает шламы привлекательным объектом для оценки и извлечения некоторых редких и рассеянных элементов.

Шламы как среда для поглощения CO_2

Основанием для выполнения работ послужил количественный рентгенофазовый анализ трёх случайно отобранных проб шлама с карт намыва различного времени хранения (см. рисунок 1), который выявил тенденцию существенного снижения содержания кальций-силикатных фаз в отвалах при длительном атмосферном воздействии (рис. 2). Отобранные пробы с разных участков хранилища условно обозначены как «свежие», «средние» и «старые».

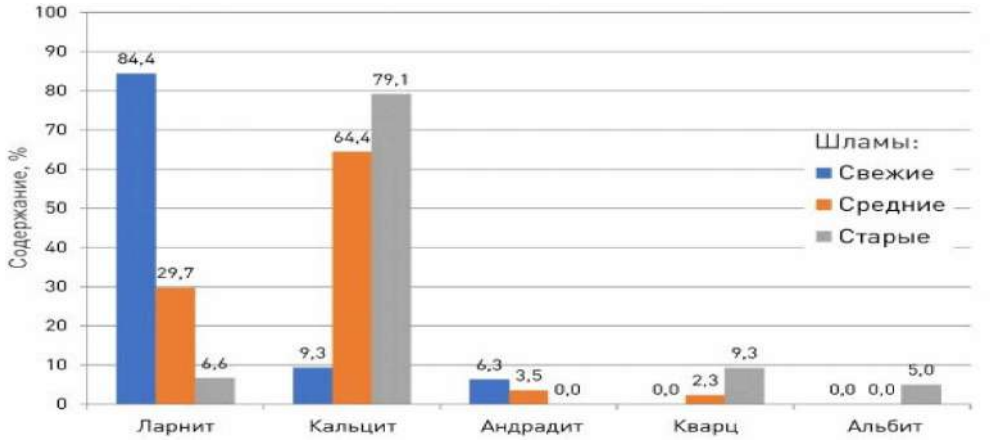


Рис. 2. Динамика изменчивости содержания ларнита и кальцита в шламах различного времени хранения (случайно отобранные пробы с поверхности карт): свежие шламы (0–5 лет хранения); средние шламы (5–25 лет хранения); старые шламы (25–50 лет хранения).

Рентгенофазовые исследования шламов показали, средние содержания минеральных фаз в отобранных пробах (таблица 1).

Из таблицы 1 следует, что сумма силикатов кальция и магния в ряду свежий шлам – средний шлам – старый шлам последовательно уменьшается: 79,44–76,96–68,9 (%), а суммарное содержание карбонатов возрастает 18,98–27,47–27,09 (%).

Таблица 1.

Средние содержания минералов в шламах различного времени хранения

Материал \Минерал	Ларнит (Ca_2SiO_4)	Волластонит ($CaSiO_3$)	Мервинит $Ca_3Mg[SiO_4]_2$	Кальцит $CaCO_3$	Ватерит $CaCO_3$	Арагонит $CaCO_3$
Свежий (СВ)	32,6	42,05	4,79	14,2	2,49	2,29
Средний (СР)	10,15	59,25	7,56	21,85	2,64	2,98
Старый (СТ)	9,25	58,4	1,25	21,15	4,19	1,75

С целью оценки характера процессов замещения силикатов кальция карбонатом выполнены электронно-микроскопические исследования трех проб разновозрастных шламов. С использованием метода СЭМ-ЭДС изучены свежие, средние и старые шламы. Для микроскопических исследований из материала проб, цементированного эпоксидной смолой, изготовлены полированные препараты.

ЭМ-ЭДС-анализы выполнены на установке Tescan Vega III SBH с интегрированной системой Oxford X-Act при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 2,0 нА (накопление спектров до 300·10^3 импульсов); использованы стандарты MAC, образцы напылены углеродом толщиной ≈20 нм. В «свежих» шламах доминируют кальций-силикаты (ларнит, волластонит) в виде глобулярных агрегатов размером от нескольких десятков мкм до ~0,5 мм; карбонат кальция и частицы Fe фиксируются лишь эпизодически. В «средних» и особенно «старых» шламах наблюдается замещение силикатов кальцитом и формирование зональной структуры: ядро – мелкие глобулы Ca-силикатов, периферия – плотная карбонатная корка, что подтверждают мультиэлементные карты.

Полученные данные по минеральному составу белитовых шламов АГК и динамике его изменчивости показывают, что в хранилище в современных условиях идут процессы карбонизации силикатов. В атмосферных условиях все силикаты (ларнит, волластонит, мервинит), слагающие основную массу шламов, в различной степени способны поглощать CO_2. Устойчивость данных силикатов в атмосферных условиях и скорость поглощения углекислого газа различна и зависит от целого ряда факторов, а именно: факторов окружающей среды, факторов, связанных с характером материала, и продуктами, формирующимися в результате реакции.

Применительно к условиям хранилища белитовых шламов АГК, рассчитан предельный объем поглощенного CO_2, если ларнит прореагирует с атмосферным воздухом полностью. При содержании ларнита 32,6% одна тонна шлама будет поглощать 83,3 кг CO_2. Общий потенциал поглощенного газа составит 262 кг на 1 тонну. [1]

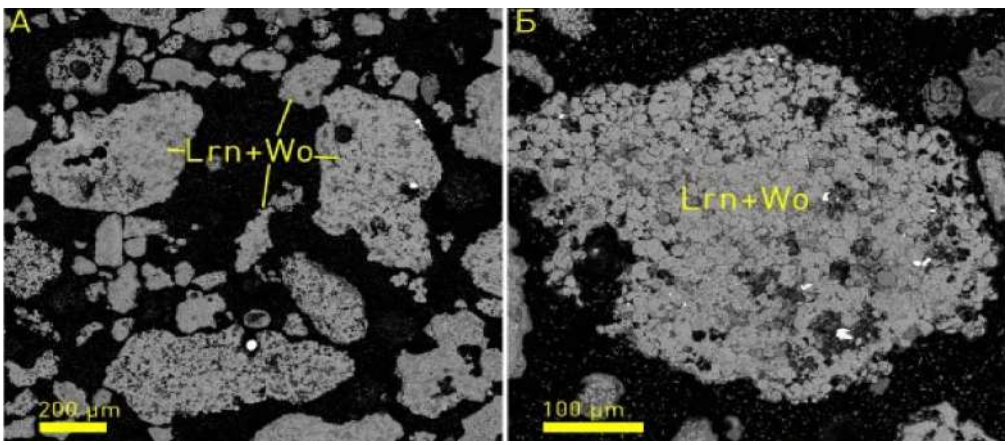


Рис. 3. «Свежие» шламы

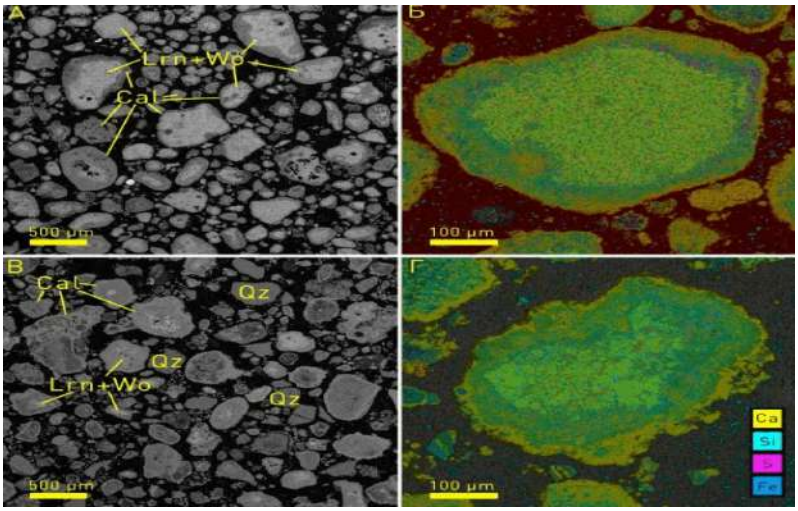


Рис. 4. «Средние» (А, Б) и «старые» (В, Г)

Белитовые шламы как сырье для производства красок

Опыты по созданию красок на основной пигмент “Тауп АГК” показали возможность получения их на клеевой и лаковой основной краски, что приводит к возможности широкого его применения при строительстве: штукатурка, стены и т.д., окраске деталей из дерева и эмалей по металлу.

Фазовые изменения в составе белитового шлама отразились на изменении его свойств в течение времени нахождения в хранилище таким образом – оттенок цвета тауп варьирует от коричнево-серого до серовато-коричневого по имеющимся пробам шлама.

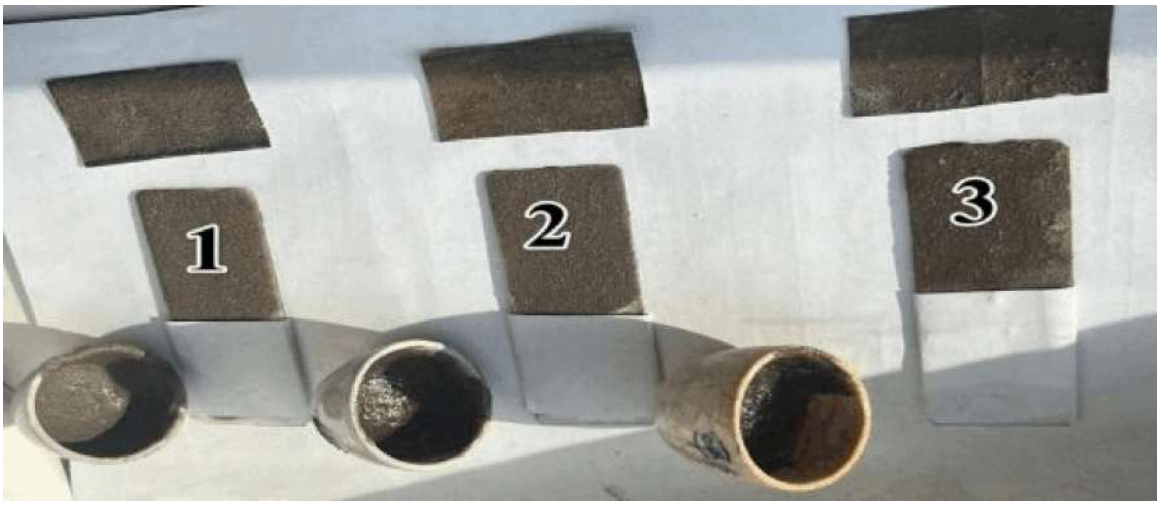


Рис. 5. Основной полученный пигмент ТАУП – оттенок цвета тауп варьирует от коричнево-серого до серовато-коричневого по имеющимся пробам шлама. По оттенку красок, шламы делятся на 1 – свежий 2 – средний 3 – старый.

Белитовые шламы как концентраторы редких и рассеянных элементов

В исходном сырье – нефелиновых сиенитах, помимо основных компонентов (алюминия, кремния, натрия и калия), присутствуют галлий, цезий, рубидий и другие редкие металлы.

Для изучения содержания редких и рассеянных элементов в составе отходов АГК в пределах хвостохранилища были отобраны пробы шламов и технологических оборотных вод. Анализ проб воды и шламов выполнен в аналитической лаборатории «Геосфера» г. Томск. Пробы сухого шлама анализировались методом ICP на 25 и 62 элемента. Пробы воды анализировались методом ICP-MS на 33 элемента. По результатам анализов были выделены повышенные содержания ряда редких и рассеянных элементов (первое число соответствует содержанию в воде (мг/л), второе – в сухом шламе (г/т), н.о. – содержание элемента не определялось): рубидий Ru(19,4/25,0), галлий Ga (1,01/2,9), германий Ge (0,0047/0,68), литий Li (0,995/11,0), бериллий Be (0,002/0,34), селен Se (0,70/0,50), скандий Sc (н.о./3,3), кадмий Cd (0,35/0,10), цезий Cs (0,35/0,47).

Сопоставление содержания элементов в жидкой и твёрдой фазе отходов показывает накопление редких и рассеянных элементов в оборотной воде, что облегчает задачу их дальнейшего извлечения. Необходимо также отметить, что содержание рубидия в отдельных пробах оборотной воды близко к содержанию элемента в ряде озёр Китая, где ведётся его промышленное извлечение [2,3].

Вывод

Исследования показали, что содержащиеся силикатные фазы (Ca, Mg-силикаты) в условиях атмосферного хранения частично карбонизируются с образованием карбонатов, что указывает на потенциал шламов для поглощения CO_2.

Кроме того, шламы перспективны как сырьё для лакокрасочной промышленности (пигмент «Тауп АГК»). Также шламы могут выступать как барьер-матрица для концентрирования редких и рассеянных элементов (Rb, Ga, Ge, Li, Sc, Cs и др.), что позволяет говорить о возможности реализации поиска технологий внутриотвального обогащения, а также постановки работ по поиску избирательных сорбентов.

Список литературы

1. В.А. Макаров, Л.Т. Кулему, В.Г. Михеев, Б.М. Лобастов потенциал белитовых шламов Ачинского глиноземного комбината по улавливанию и связыванию CO_2 для снижения углеродного следа алюминиевого производства. Горные науки и технологии. 2026;11(1):46–55.
2. Jiansen L., Tingwei L., Yunqi M. et. al.Distribution and origin of brine-type Li-Rb mineralization in the Qaidam Basin, NW China. Science China, 2022, vol 65, pp. 477- 489.
3. Zhifei Z., Weilun L., Wenjuan Z. et. al. A review of rubidium: Resources, technologies, and applications. Desalination, 2026, vol. 620, art. 119612, pp. 1-21.

РАЗДЕЛ IV

МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

METALLURGY OF RARE AND RARE-EARTH METALS

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ОБЗОР ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е.С. Кормес[1*], *Е.А. Шор*[1,2], *А.М. Шор*[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
kormes.es@icct.krasn.ru

Рассмотрены физико-химические методы исследования комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с органическими, преимущественно фосфорорганическими, лигандами: элементный анализ, термогравиметрия, ИК- и ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, EXAFS и люминесцентная спектроскопия. Показано, что сочетание экспериментальных и квантово-химических методов позволяет описать природу металл-лигандного взаимодействия существенно полнее, чем каждый из подходов по отдельности. В качестве примера представлено моделирование комплексов Ce(III), Eu(III) и Yb(III) с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (HDEHP) состава $Ln[HDEHP{\cdot}DEHP]_3$, для анализа связи в которых использованы методы NBO и QTAIM. Результаты сопоставлены с экспериментальными и теоретическими данными.

Ключевые слова: *комплексы редкоземельных металлов; органические лиганды; фосфорорганические лиганды; физико-химические методы; EXAFS; люминесцентная спектроскопия; квантово-химические методы; металл-лигандное взаимодействие*

RARE-EARTH METAL COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS: A REVIEW OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH METHODS

E.S. Kormes[1*], *E.A. Shor*[1,2], *A.M. Shor*[1]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
kormes.es@icct.krasn.ru

Physicochemical methods for studying complexes of rare-earth metals (REMs) with organic, predominantly organophosphorus, ligands are reviewed, including elemental analysis, thermogravimetry, IR and NMR spectroscopy (including ^{31}P NMR), single-crystal X-ray diffraction, EXAFS, and luminescence spectroscopy. The combination of experimental and quantum-chemical methods is shown to provide a considerably more complete description of the metal–ligand interaction than either approach alone. As

an example, the modeling of Ce(III), Eu(III), and Yb(III) complexes with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) of composition Ln[HDEHP·DEHP]$_3$ is presented, in which the bonding is analyzed using the NBO and QTAIM methods. The results are compared with experimental and theoretical data.

Keywords: *rare earth metal complexes; organic ligands; organophosphorus ligands; physicochemical methods; EXAFS; luminescence spectroscopy; quantum chemical methods; metal-ligand bonding*

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ), представляют собой группу элементов с характерным 4f-электронным строением, определяющим их уникальные магнитные, спектральные и координационные свойства. Высокая склонность РЗМ к образованию координационных соединений с широким набором органических лигандов делает их важными объектами в химии материалов, катализе и биохимии [1]. Помимо всего вышеперечисленного, одним из основных способов применения комплексов РЗМ с органическими лигандами, является использование их в процессах экстракции и разделения редкоземельных элементов. Стоит обратить внимание, что природа металл-лигандного взаимодействия, тип и строение лиганда, а также геометрия координационной сферы оказывают определяющее влияние на устойчивость, кинетические и спектральные свойства таких комплексов [2]. В последние годы все большую роль играет сочетание экспериментальных физико-химических методов (спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия и др.) с квантово-химическими расчётами, что позволяет понять природу металл-лигандного взаимодействия в системах РЗМ гораздо глубже, чем при использовании только одного подхода [3]. В докладе будут представлены примеры использования физических и физико-химических методов в сочетании с квантово-химическими методами для исследования комплексов редкоземельных металлов с различными органическими лигандами, с акцентом на фосфорорганические лиганды. При исследовании характеристик комплексов акцент будет сделан на установлении природы металл-лигандного взаимодействия.

Свойства РЗМ

Редкоземельные элементы образуют особый класс объектов координационной химии благодаря высокой зарядовой плотности, выраженному лантанидному сжатию и преобладанию ионного типа связи в комплексах. Именно эти особенности определяют их склонность к комплексообразованию с лигандами, содержащими кислород, азот и фосфор. Для РЗМ характерны высокие координационные числа, сравнительно слабое влияние 4f-орбиталей на химическую связь и заметная зависимость геометрии комплексов от размера катиона и природы лиганда. В связи

с этим исследование РЗМ с органическими лигандами является важной задачей как фундаментальной, так и прикладной химии, поскольку позволяет управлять устойчивостью, растворимостью, люминесцентными свойствами и реакционной способностью комплексов [4,5]. Анализ данных в работе [4] по лантанидным комплексам показывает, что по мере перехода от La к Lu уменьшается средняя длина связи в первой координационной сфере и в целом снижается координационное число, что соответствует лантанидному сжатию. Это означает, что один и тот же класс лиганда может формировать комплексы с разной геометрией и степенью упорядоченности в зависимости от металла

Особый интерес представляют комплексы РЗМ с фосфорорганическими лигандами. Несмотря на то, что с точки зрения принципа ЖМКО (жесткие мягкие кислоты основания) редкоземельные ионы относятся к “жестким” кислотам, а многие Р-донорные фрагменты являются более “мягкими” основаниями, именно фосфорсодержащие лиганды демонстрируют богатую координационную химию и позволяют получать как анионные, так и нейтральные комплексы различного строения. Важной особенностью таких систем является возможность точной настройки электронных и стерических характеристик лиганда, что делает их удобной модельной платформой для изучения природы металл-лигандного взаимодействия. Для теоретических исследований это особенно важно, поскольку экспериментально установленные параметры координации могут быть напрямую сопоставлены с результатами DFT-расчетов и использованы для проверки моделей связи в системах [6]

Методы исследования комплексов РЗМ

Физико-химические методы исследования

Наиболее информативный подход к изучению подобных соединений основан на сочетании нескольких физических и физико-химических методов. Элементный анализ и термогравиметрия позволяют подтвердить состав комплекса и оценить его термическую устойчивость; ИК- и ЯМР-спектроскопия дают сведения о характере координации функциональных групп; рентгеноструктурный анализ позволяет однозначно определить геометрию комплекса, а при необходимости EXAFS и другие методы локальной структуры могут дополнять картину в растворе или в аморфных системах. Для фосфорорганических лигандов особенно значимы данные 31P ЯМР и структурные исследования, поскольку именно они позволяют различать терминальные, мостиковые и хелатные режимы связывания, а также оценивать влияние заместителей на прочность и характер связи металл–лиганд.

С точки зрения объекта исследования в экстракции редкоземельных элементов наиболее широко применяются фосфорорганические лиганды кислотного и нейтрального типа. К наиболее распространённым относятся ди(2-этилгексил) фосфорная кислота (HDEHP), 2-этилгексилфосфорная кислота (EHEHPA, P507), трибутилфосфат (TBP), триоктилфосфиноксид (TOPO), бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272), бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (Cyanex 301). На рисунке 1 продемонстрированы структурные формулы вышеперечисленных лигандов.

Для многих из этих систем именно рентгеноструктурный анализ остаётся основным методом, позволяющим вывести строение от эмпирического описания к конкретным параметрам координационной сферы. Например, обзор [5] показывает, что для лантаноидов типичны координационные числа 8–10, причём их значение заметно зависит от природы лигандов и размера иона. Авторы приводят многочисленные примеры, где один и тот же лиганд может давать разные координационные мотивы в зависимости от конкретного металла ряда Ln, что хорошо иллюстрирует влияние лантанидного сжатия. Эта закономерность важна и для фосфорорганических систем, поскольку изменение радиуса металла меняет не только геометрию комплекса, но и характер электронного взаимодействия.

Фосфорсодержащие комплексы РЗМ особенно интересны как в фундаментальном, так и в реакционном плане. В обзорной работе [7] обобщены синтетические подходы к комплексам редкоземельных металлов, содержащим анионные фосфорные лиганды, и показано, что подобные соединения могут существовать в самых разных координационных режимах – от терминальных до мостиковых.

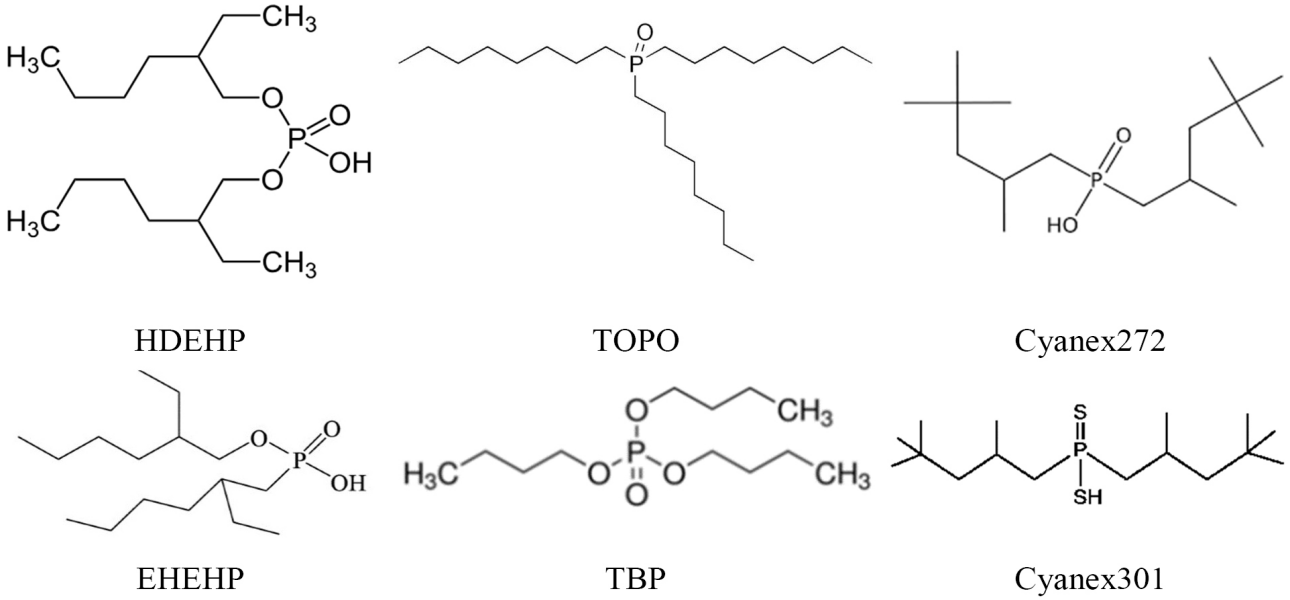


Рис. 1. Структурные формулы распространенных органических лигандов, применяемых в экстракционных процессах

Авторы подчеркивают, что структура комплекса определяется не только природой Р-лиганда, но и подбором вспомогательных донорных фрагментов, стабилизирующих высокореакционные центры РЗМ. В более позднем исследовании по фосфиниденовым комплексам отмечается, что редкоземельные металлы крайне трудно стабилизировать в соединениях с кратными связями М–Р, однако правильный дизайн лигандного окружения позволяет получать как мостиковые, так и монокорпусные комплексы [6].

Спектроскопические методы остаются незаменимыми в случаях, когда требуется проследить поведение комплекса в растворе или понять, как комплекс формируется и стабилизируется. ИК-спектроскопия позволяет отслеживать смещения полос колебаний Р=О, Р–О и других групп, что помогает судить о типе координации и вовлечении лиганда в связь с металлом [7]. ЯМР-спектроскопия, прежде всего ^{31}Р-ЯМР, необходима для фосфорорганических соединений, поскольку изменение химического сдвига и характера сигналов при комплексообразовании даёт сведения о координации фосфора и о возможной динамике в растворе [8].

В комплексах, содержащих люминесцентные лантаноиды, дополнительно используется анализ оптических свойств; обзорные данные показывают, что интенсивность люминесценции определяется тем, насколько эффективно органический лиганд выступает в роли “антенны”, передающей энергию на f-уровни иона. Следовательно, строение лиганда, его жёсткость, наличие π-системы и положение донорных групп оказывают прямое влияние на фотофизические характеристики комплекса [9].

Теоретические методы исследования

Важным дополнением к эксперименту являются расчётные методы. Современные методы позволяют достоверно определить структурные характеристики комплексов редкоземельных металлов, оценить природу связи металл-лиганд, термодинамические характеристики (энергия взаимодействия, гидратации, сольватации, свободная энергия Гибсса и тд.), а также, спектральные параметры и реакционную способность [10-13].

В данной работе будут продемонстрированы результаты моделирования комплексных соединений Ce(III), Eu(III) и Yb (III) с фосфор-органическим лигандом HDEHP (рисунок 2). Для анализа природы металл-лигандного взаимодействия будут использованы методы NBO и QTAIM.

Результаты исследования будут сопоставлены с экспериментальными и теоретическими данными

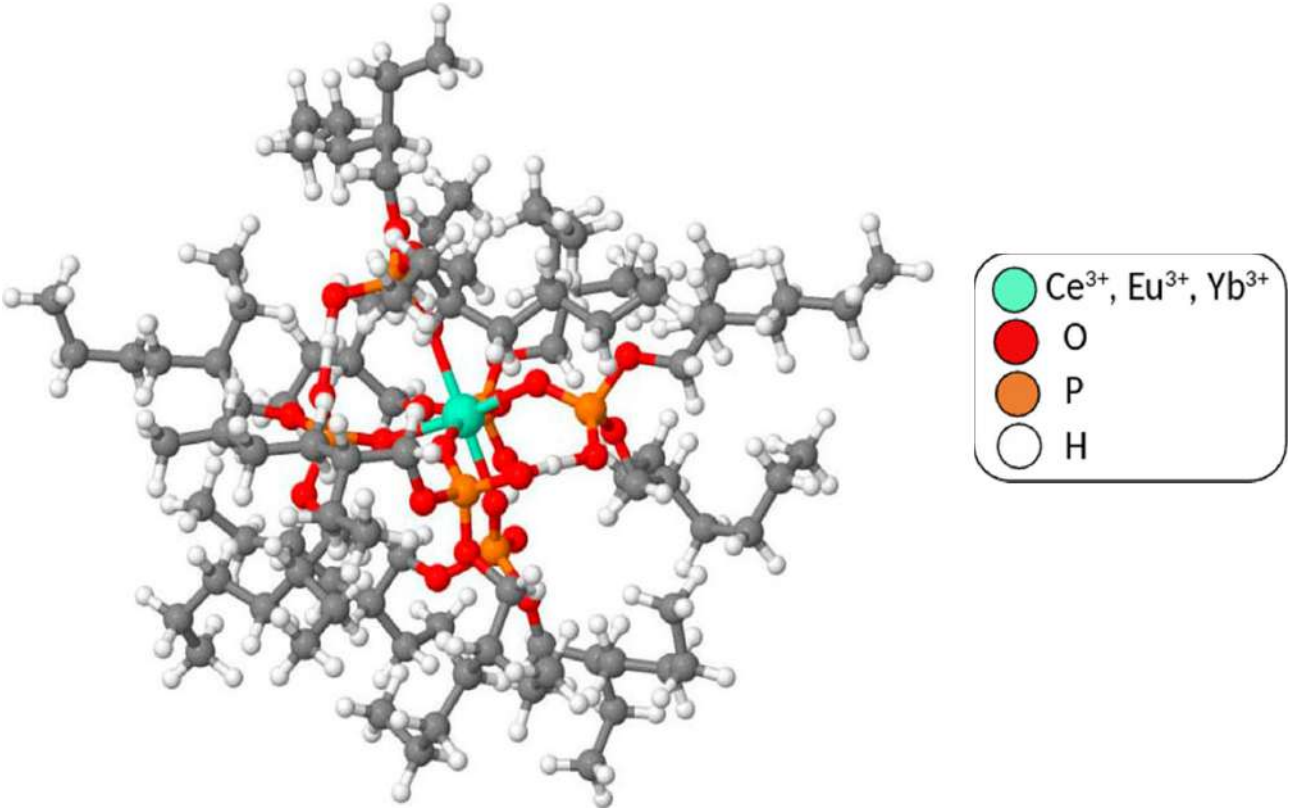


Рис. 2. Пространственная структура комплекса $Ln[HDEHP•DEHP]_3$.

Финансирование. Данная работа выполнена в рамках Государственного задания № FWES-2026-0011 для Института химии и химической технологии СО РАН. Расчеты выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН» и на базе Сибирского Суперкомпьютерного Центра (г. Новосибирск).

Список литературы

1. Фиалковский И.С. Влияние комплексообразования лантаноидов с неорганическими лигандами на экстракционное извлечение и разделение иттрия и лантаноидов карбоновыми кислотами: Дис. … канд. техн. наук. Санкт-Петербург: СПГУ, 2020.
2. Avadanei M.I., Tigoianu R.I., Zaltariov M.F., Balan-Porcarasu M., Silion M., Avadanei O.G. Photophysics of 3-carboxy-salicylideneaniline in rare earth metal complexes with silicon-containing schiff base ligands. The Journal of Physical Chemistry: A. 2024;128:20215-20229.
3. Luo Y., Selvam P., Ito Y., Endou A., Kubo M., Miyamoto A. Density functional study of lanthanide complexes $(\eta5\text{-}C_5H_5)_2LnX{\cdot}OC_4H_8$ (Ln=La–Lu; X=F, Cl, Br and I). Journal of Organometallic Chemistry: A. 2003;679:84-92.
4. Li S., Jansone-Popova S., Jiang D.E. Insights into coordination and ligand trends of lanthanide complexes from the Cambridge Structural Database. Surface Science Reports: A. 2024; 14:11301-11310.
5. Cotton S.A., Raithby P.R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. Coordination Chemistry Reviews: A. 2017;340:220-231.

6. Wen Q., Feng B., Chen Y.. Rare-earth metal phosphinidene complexes: A trip from bridging one to terminal one. Accounts of chemical research: A. 2023;56:3343–3357.
7. Li T., Kaercher S., Roesky P.W. Synthesis, structure and reactivity of rare-earth metal complexes containing anionic phosphorus ligands. Chemical Society Reviews: A. 2014;43(1):42-57.
8. Zhang F., Rosal I.D., Han K., Zhang J., Maron L., Zhou X.. Straightforward construction of a rare-earth diphosphanato complex from white phosphorus: synthesis and reactivity. Inorganic Chemistry Frontiers: A. 2024;11(6):1742-1753.
9. Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. Chemical Science: A. 2013;4(5):1939-1949.
10. Maron L., Eisenstein O. Do f electrons play a role in the lanthanide−ligand bonds? A DFT study of $Ln(NR_2)_3$; R= H, SiH_3. The Journal of Physical Chemistry: A. 2000;104(30):7140-7143.
11. Eisenstein O., Maron L. DFT studies of some structures and reactions of lanthanides complexes. Journal of organometallic chemistry: A. 2002;647(2):190-197.
12. Rajabi A., Grotjahn R., Rappoport D., Furche F.. A DFT perspective on organometallic lanthanide chemistry. Dalton Transactions: A. 2024;53(2): 410-417.
13. Qin X., Liu X., Huang W., Bettinelli M., Liu X. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects. Chemical reviews: A. 2017;117(55):4488-4527.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В БЕДНЫХ ПРОДУКТАХ

*И.С. Якушева**

Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», Усть-Каменогорск,
Республика Казахстан
ilana.sergeevna@mail.ru

Предложен усовершенствованный фотометрический способ количественной оценки WO_3 в забалансовых продуктах обогащения (0,005–0,05 мас.%). Методика базируется на измерении светопоглощения роданидного комплекса пятивалентного вольфрама, генерируемого восстановлением $TiCl_3$. Пробоподготовка регламентирует следующие операции: вскрытие фторидно-нитратной смесью, сульфатизация, отделение гидроксидов Fe, Mn, Ti избытком NaOH и дробное дозирование восстановителя [1, 2]. Оптические измерения проводили на КФК-3 (кювета 50 мм, 400 нм). Метрологический расчет показал, что предел количественного определения (ПКО) WO_3 находится на уровне 0,005%. Методика адаптирована для заводского контроля технологических растворов и пульп.

Ключевые слова: *фотометрическое определение вольфрама; количественная оценка WO_3; роданидный комплекс; восстановление $TiCl_3$; пробоподготовка; фторидно-нитратная смесь; сульфатизация; предел количественного определения*

IMPROVING THE EFFICIENCY OF PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TUNGSTEN IN LOW-CONCENTRATION SAMPLES

*I.S. Yakusheva**

“VNIItsvetmet” Branch of the State Research Enterprise
“National Center for Chemical and Metallurgical Analysis of the Republic of Kazakhstan”,
Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan
ilana.sergeevna@mail.ru

An improved photometric method for WO_3 quantification in substandard processing products (0.005–0.05 wt.%) is proposed. The procedure relies on light absorption measurements of pentavalent tungsten thiocyanate complex generated by $TiCl_3$ reduction. Sample preparation comprises: fluoride-nitrate decomposition (5 g sample), sulfatization, hydroxide precipitation of Fe, Mn, Ti with NaOH excess, and fractional reducing agent dosing[1, 2]. Optical readings were obtained using KFK-3 photometer (50 mm cell, 400 nm). Metrological evaluation revealed a WO_3 limit of quantification (LOQ) of 0.005%. The technique is applicable for in-plant monitoring of process solutions and pulps.

Keywords: *photometric determination of tungsten; quantitative assessment of WO_3; thiocyanate complex; $TiCl_3$ reduction; sample preparation; fluoride-nitrate mixture; sulfatization; limit of quantification*

Введение

По мере выработки богатых руд вовлечение в переработку бедных и техногенных объектов становится приоритетом. Вольфрамовое оруднение часто ассоциирует со сложными минеральными ассоциациями, включая шеелит, вольфрамит и их разновидности. Казахстан обладает крупной сырьевой базой вольфрама, однако на этапах обогащения значительная часть WO_3 теряется с отвальными продуктами.

По данным геологических служб, в Казахстане накоплены значительные объемы техногенных минеральных образований, содержащих вольфрам на уровне 0,01–0,05%. Однако отсутствие доступных и метрологически обеспеченных методик контроля препятствует их вовлечению в переработку. Большинство заводских лабораторий по-прежнему используют гравиметрические методы, не предназначенные для работы с низкими содержаниями. Это приводит к занижению реальных потерь металла и снижению экономической эффективности переработки. В связи с этим разработка простого, экспрессного и надежного метода анализа бедного вольфрамового сырья является актуальной задачей. Контроль таких потоков затруднен из-за нечувствительности гравиметрии и титриметрии в микроконцентрационных областях. Для решения подобных задач предпочтителен фотометрический вариант с роданидом: он экспрессен, доступен и обеспечивает определение микропримесей.

Основные препятствия при анализе бедного сырья – низкая экстинкция комплекса W(V), маскирующее действие Fe, Mo и Ti. В этой связи актуальна адаптация роданидного метода к бедным продуктам с детальной метрологической оценкой нижней границы определения.

Экспериментальная часть

Объекты и реактивы. Объектами исследования послужили бедные продукты переработки вольфрамового сырья (хвосты гравитации и флотации), характеризующиеся содержанием WO_3 в диапазоне 0,005–0,05%. В работе использовались государственные стандартные образцы (ГСО) состава руд. В качестве реального объекта анализа служила пробы технологических хвостов флотации вольфрамового производства с содержанием WO_3 в диапазоне 0,010-0,06%.

Реактивы – квалификации «х.ч.», «ч.д.а.»: H_2SO_4 (1:1), HCl, NaOH (20 и 2%), роданид аммония (25%), $TiCl_3$ (0,75%, свежий). Для разложения применяли смесь NH_4F и NH_4NO_3.

Оборудование. Спектрофотометр Альтаир КФК-300УФ, кюветы 50 мм (используемая длина волны 400 нм).

Ход анализа. Навеску обрабатывали фторидно-нитратной смесью (обеспечивает удаления кремния), выпаривали. Остаток сульфатизировали H_2SO_4 (1:1) до паров SO_3, обмывали водой и повторно упаривали. Затем вводили 20–25 мл

горячей воды, кипятили, прибавляли 10 мл 20% NaOH. При этом гидроксиды матричных металлов осаждались, а вольфрам переходил в раствор в виде Na_2WO_4. Эффективность щелочного извлечения вольфрама подтверждена исследованиями форм его нахождения в минеральных матрицах. Минералогические исследования показывают, что вольфрам в углях может присутствовать в виде микровключений шеелита и вольфрамита [4], которые при щелочной обработке способны переходить в раствор. Объем доводили до 100 мл, после отстаивания фильтровали. Из полученного фильтрата отбирали аликвоту 10–20 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, подкисляли HCl, затем добавляли 2,5 мл роданида аммония и по каплям 0,75% $TiCl_3$. Дробное восстановление предотвращает перевосстановление до W(IV). Раствор доводили до метки, измеряли оптическую плотность. Градуировку выполняли по ГСО [3].

Результаты и обсуждение

Правильность подтверждена анализом стандартов: для ГСО 0,036% WO_3 среднее из трех (n=3) составило 0,036% (Sr=2,8%); для ГСО 0,040% – 0,039% (Sr=2,6%); для хвостов 0,031% – 0,031% (Sr=3,2%). Значения Sr укладываются в нормативы для фотометрических методик. Для молибденового образца расхождение с аттестованным не превысило 2,5%, что доказывает эффективность отделения Mo щелочным осаждением. Рост навески до 2 г компенсирует негомогенность и снижает погрешность пробоотбора. Замена стандартной 10-мм кюветы на 50-мм увеличивает аналитический сигнал в 5 раз. Дробное дозирование $TiCl_3$ исключает образование неактивных форм W(IV) и W(III). Совокупность этих приемов обеспечила $Sr \leq 3,5\%$, что почти втрое ниже допустимых пределов. Предел количественного определения рассчитывали по рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Обработку результатов выполняли в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011 [5].

Заключение

Предложенная модификация фотометрического определения WO_3 в бедных продуктах обогащения включает увеличенную навеску, фторидно-нитратное вскрытие, сульфатизацию, отделение гидроксидов Fe, Mn, Ti и дробное введение $TiCl_3$. Апробация на ГСО показала: для диапазона 0,031–0,040% Sr не превышает 3,5%, расхождение с аттестованными значениями – менее 2,5%. ПКО, рассчитанный по уравнению $10 \cdot S_0/b$, составил 0,005%, что делает методику пригодной для мониторинга отвальных продуктов. Техника проста, экономична и рекомендуется для заводских аналитических служб.

Список литературы

1. Арбузов С.И., Ильенок С.С., Чекрыжов И.Ю. Формы нахождения германия и вольфрама в германий-угольном месторождении спецугли (Дальний Восток). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020;331(11):60–77.
2. Арбузов С.И., Торопов А.С., Ильенок С.С. и др. Формы нахождения вольфрама в углях (обзор). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024;335(7):121–140.
3. Государственные стандартные образцы руд молибденовых Kz.03.01.00024-2004 и руд вольфрамовых Kz.03.01.00034-2005. Алматы: РГП «Казстандарт», 2004–2005.
4. Сорокина Н.В., Сорокин А.П., Чекрыков И.Ю. и др. Микроминеральные фазы вольфрама в бурых углях Ушумунского месторождения и Сутарского проявления. В сб.: Инженерная геология и проблемы природопользования. Хабаровск: ИГиП ДВО РАН, 2014. Т. 1. С. 40–47.
5. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012. 20 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

М.А. Медков, Е.Э. Дмитриева, С.И. Иванников*

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

eled@list.ru

Приведены результаты исследования взаимодействия лопаритового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что реакции основных компонентов концентрата с $(NH_4)_2SO_4$ начинаются после термического разложения $(NH4)_2SO_4$ с через образование гидросульфата аммония и протекают в температурном интервале 280-350°С.

Определены оптимальные температурные условия проведения процесса и изучены стадии химического превращения компонентов.

Ключевые слова: *лопаритовый концентрат; сульфат аммония; термическое разложение; гидросульфат аммония; температурный интервал; химические превращения; оптимальные условия; стадии процесса*

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN LOPARITE CONCENTRATE AND AMMONIUM SULFATE

M.A. Medkov, E.E. Dmitrieva, S.I. Ivannikov*

Federal State Budgetary Institution Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

eled@list.ru

The study investigates the interaction between loparite concentrate and ammonium sulfate. It was found that the reaction of the concentrate's main components with $(NH_4)_2SO_4$ begin after the thermal decomposition of $(NH_4)_2SO_4$ via the formation of ammonium hydrosulfate and proceed within the temperature range of 280–350°C, yielding double ammonium sulfates and the constituent elements of the concentrate. The optimal temperature conditions for the process were determined, and the stages of chemical transformation were studied.

Keywords: *loparite concentrate; ammonium sulfate; thermal decomposition; ammonium hydrogen sulfate; temperature range; chemical transformations; optimal conditions; process stages*

Лопаритовый концентрат, производимый ОАО «Ловозерская ГМК», является одним из основных источников редкоземельных элементов (РЗЭ), ниобия и тантала в России. [1].

Содержание полезных компонентов в Кольском редкометалльном сырье по сравнению с традиционным более низкое, что не позволяет эффективно использовать мировой опыт в технологии его переработки и требует проведения исследований для создания эффективных технологических схем. Для переработки лопаритового концентрата предлагались разные технологические схемы: сернокислотная, азотнокислотная, солянокислая, гидродифторидная [2-9]. В промышленном масштабе реализованы две комплексные технологические схемы, называемые по головным операциям хлорной и сернокислотной.

Хлорная технология переработки лопаритового концентрата (ОАО «СМЗ», г. Соликамск) обеспечивает извлечение 93-94% ниобия и 86-88% тантала в технические оксиды, 96,5-97% титана в технический тетрахлорид и извлечение 95,5-96% редкоземельных металлов в плав хлоридов. Однако эта схема обладает рядом недостатков: это жесткая привязка к производствам, производящим хлор, высокая температура (750-850°С), определенные конструкционные материалы и конечно высокая токсичность хлора для окружающей среды [5, 6].

Сернокислотная технология пригодна для переработки различного сырья, однако традиционные гидрометаллургические технологические схемы не обеспечивают экономически рентабельного извлечения всех ценных компонентов из лопаритового концентрата и столь четкого разделения всех ценных составляющих лопарита, какое достигается при хлорировании. Извлечение ниобия, тантала и РЗЭ в конечные продукты при сернокислотном способе примерно такое же, как в хлорном, извлечение титана ниже (~70%) [6].

Положительной стороной сернокислотной технологии является использование дешевого реагента и лучшие санитарные условия труда. Однако использование сернокислотной технологии связано с большим расходом концентрированной серной кислоты (4000-4500кг/т целевого продукта) и, кроме того, приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде $CaSO_4$ и кислых промывных вод. Поэтому представляло интерес исследование возможности замены при сернокислотном вскрытии лопаритового концентрата жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности, сульфатом аммония $(NH_4)_2SO_4$, тем более что он является побочным продуктом многих производств.

Цель данной работы – исследование твердофазного взаимодействия лопаритового концентрата с сульфатом аммония, изучение состава образующихся в этих условиях продуктов и путей селективного извлечения всех ценных компонентов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для исследования был взят лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения и препараты: TiO_2 в форме анатаза, Nb_2O_5, La_2O_3 и CeO_2 квалификации «хч». В качестве реагента для вскрытия использовали сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ марки «хч». По данным рентгенофазового анализа исследуемый концентрат был представлен преимущественно лопаритом (Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3. Лопариту в нем сопутствовали кремний, железо, алюминий, торий и распространенный породообразующий минерал эгирин, являющийся силикатом натрия и железа. Содержание основных компонентов исследуемого концентрата приведено в табл. 1.

Таблица 1.

Содержание основных компонентов концентрата (в масс. %)

Ti	Nb	Ta	Ln	Th	Ca(Sr)	Fe	Al	Si	Na(K)
22,86	4,93	0,47	29,24	0,47	4,61	1,55	0,32	0,91	3,83

Для изучения возможности взаимодействия исследуемых образцов с сульфатом аммония компоненты смешивали в различных массовых пропорциях и в стеклоуглеродных или платиновых тиглях помещали в муфельную печь-контроллер. Нагревали со скоростью ~5 град/мин до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4-6 ч.

Процесс выщелачивания обработанных сульфатом аммония образцов проводили путем растворения полученного продукта в воде при Т:Ж=1:10 в течение ~30 мин при комнатной температуре, затем нагревали раствор вместе с осадком при температуре 80°С в течение 2ч и затем фильтровали через фильтр «синяя лента».

Для анализа экспериментальных результатов применяли метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS, метод атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 M. Содержание тория в образцах контролировали радиометрическим методом. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Лопарит – природный сложный оксид с химической формулой (Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3, для которого характерны примеси Ta, Th и Sr. Поэтому для установления состава образующихся при взаимодействии лопаритового концентрата с сульфатом аммония продуктов и нахождения путей извлечения всех ценных компонентов вначале было изучено поведение входящих в лопарит основных оксидов металлов на модельных системах, включающих индивидуальные соединения и их смеси, при проведении процессов по исследуемому варианту переработки.

Известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше 235°С разлагается с выделением аммиака NH_3 и образованием гидросульфата аммония NH_4HSO_4, который при дальнейшем повышении температуры плавится ($t_{плав}$=251°С), а затем разлагается (>300°С) на серный ангидрид, аммиак и воду [10]. Таким образом, термическое поведение $(NH_4)_2SO_4$ позволяет предполагать, что он может быть перспективным реагентом при осуществлении ряда химических взаимодействий.

Ранее нами было показано [11], что титансодержащее минеральное сырье вскрывается сульфатом аммония с образованием смеси растворимых в воде двойных солей – сульфата аммония и титанила состава $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ и сульфата аммония и железа или кальция составов $NH_4Fe(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$ или $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$.

Водное выщелачивание полученного продукта взаимодействия позволяет перевести практически весь титан и основную массу железа (до 90 %) в раствор, при нагревании которого протекает процесс гидролиза соли титана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ с образованием осадка диоксида титана в форме анатаза.

Взаимодействие с $(NH_4)_2SO_4$ на модельных системах с Nb_2O_5 и La_2O_3

Продукты в обеих модельных смесях, выделенный при 340°С - 350°С, по данным рентгенофазового анализа представлял собой растворимые двойные соли $NH_4NbO(SO_4)_2$ и $NH_4La(SO_4)_2$. Взаимодействие может быть описано уравнениями:

$$Nb_2O_5 + 4\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NH_4NbO(SO_4)_2 + 6\ NH_3\uparrow + 3\ H_2O. \quad (1)$$

$$La_2O_3 + 4\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NH_4La(SO_4)_2 + 6\ NH_3\uparrow + 3\ H_2O. \quad (2)$$

Для $NH_4NbO(SO_4)_2$ необходим 100%-ного избыток $(NH_4)_2SO_4$ для того, чтобы после водного выщелачивания не происходил гидролиз до нерастворимого гидрата ниобиевой кислоты $HNbO_3 \cdot 4/6\ H_2O$.

Взаимодействие модельной смеси TiO_2, La_2O_3 и Nb_2O_5 с $(NH_4)_2SO_4$

Для приготовления модельной смеси основных компонентов лопаритового концентрата (TiO_2, La_2O_3 и Nb_2O_5) компоненты были взяты в соотношении, аналогичном соотношению соответствующих компонентов в исследуемом концентрате. Изучение поведения модельной смеси при нагревании с $(NH_4)_2SO_4$ было проведено с использованием стехиометрического количества вскрывающего реагента и его избытка.

Продукт, полученный при нагревании исследуемой модельной смеси с $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 340°С, представлял собой пористый спек сероватого цвета, который довольно легко измельчается в случае использования стехиометрического количества $(NH_4)_2SO_4$, использование избытка $(NH_4)_2SO_4$ приводит к получению более плотного продукта. По данным рентгенофазового анализа продукт пред-

ставляет собой в основном NH_4HSO_4 с небольшим количеством $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $NH_4La(SO_4)_2$ и рентгеноамофной составляющей.

При водном выщелачивании продукта взаимодействия со стехиометрическим количеством $(NH_4)_2SO_4$ раствор мутнеет и выпадает белый хлопьевидный рентгеноаморфный осадок гидрата ниобиевой кислоты $HNbO_3 \cdot 4/6\ H_2O$. Исследование показало, что при использовании 100 %-ного и более избытка $(NH_4)_2SO_4$ водное выщелачивание продукта взаимодействия сопровождается практически полным переходом полученного продукта в раствор, раствор остается прозрачным, масса нерастворимого остатка составляет не более 1% от исходной навески. По данным рентгенофазового анализа нерастворимый остаток представлял собой смесь оксида титана и ниобия, что может быть следствием неполного вскрытия концентрата.

После упаривания раствора выщелачивания продукта взаимодействия с избытком $(NH_4)_2SO_4$ до сухих солей рентгенофазовый анализ показал присутствие NH_4HSO_4, beta-$LaNH_4(SO_4)_2$, $La_2(SO_4)_2(OH)_4$ и рентгеноамофную фазу, а рентгенофлуоресцентный анализ – наличие серы, титана, лантана и ниобия. При комнатной температуре раствор выщелачивания остается прозрачным в течение длительного времени, только через 2 недели начинает мутнеть вследствие гидролиза соли ниобия до Nb_2O_5, на что указывают данные рентгенофазового анализа. При нагревании раствора выщелачивания при температуре 70-75°С наблюдается гидролиз солей ниобия и титана с образованием осадка, представляющего собой смесь TiO_2 и Nb_2O_5. При pH=1 (достигается при 100 %-ном избытке $(NH_4)_2SO_4$) кристаллизация оксидов протекает быстрее, и осадок легко отделяется фильтрованием через фильтр «синяя лента». Этот способ позволяет полностью выделить титан и ниобий из раствора выщелачивания. Соль лантана в этих условиях не гидролизуется и остается в растворе.

Вскрытие лопаритового концентрата сульфатом аммония

Химическую обработку лопаритового концентрата сульфатом аммония проводили с использованием 100 %-ного избытка $(NH_4)_2SO_4$. Исследование показало, что оптимальной температурой проведения процесса вскрытия концентрата является 340°С, проведение процесса при более высокой температуре приводит к частичному разложению полученных двойных солей и соответственно более низкому переходу продукта вскрытия в раствор при водном выщелачивании. Вскрытие лопаритового концентрата сульфатом аммония сопровождается выделением в газовую фазу аммиака и воды, которые можно улавливать и пускать в оборот в процессах аммиачного гидролиза. Убыль массы при нагревании составляет ~15%. Продукт, полученный при температуре 340°С, представляет собой пористый плотный спек сероватого цвета.

Исследование показало, что при водном выщелачивании полученного продукта вскрытия лопаритового концентрата всегда присутствует небольшой (от 5 до 11% от массы исходной шихты в зависимости от условий проведения процесса) нерастворимый остаток темного цвета, что может быть следствием неполного вскрытия концентрата из-за присутствия в нем устойчивых к действию $(NH_4)_2SO_4$ компонентов, например, кварца. При нагревании раствора выщелачивания вместе с нерастворимым остатком до 80°С и выдержке при этой температуре в течение 2 ч соли титана, ниобия и тантала подвергаются гидролизу с образованием белого осадка гидроксидов этих элементов, который легко отделяется фильтрованием. После этого данные атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализов указывают на то, что титан, ниобий и тантал полностью перешли в осадок и отсутствуют в растворе, а церий, лантан, кальций, стронций и торий остаются в растворе.

Для выделения присутствующих в растворе выщелачивания редкоземельных элементов можно использовать избирательное гидролитическое осаждение их из раствора при определенных для каждого элемента значениях pH [6]. При добавлении к раствору выщелачивания раствора аммиака до pH≈7 образуется гелеобразный осадок гидроксидов РЗЭ, который коагулирует при стоянии или при небольшом нагреве. По данным рентгенофлюоресцентного анализа в осадке содержится Ce-46,5%, La-14,5%. Извлечение РЗЭ в осадок составило ~87%.

Выводы

1. Изучено твердофазное взаимодействие лопаритового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что взаимодействие концентрата с $(NH_4)_2SO_4$ начинается после термического разложения $(NH_4)_2SO_4$ с образованием гидросульфата аммония и протекает в расплаве NH_4HSO_4 в температурном интервале 280-350°С с образованием двойных сульфатов аммония и элементов-компонентов концентрата. Показано, что повышение температуры взаимодействия лопаритового концентрата с $(NH_4)_2SO_4$ приводит к ступенчатому разложению полученных двойных солей до простых сульфатов и затем до оксидов.

2. Найдено, что водное выщелачивание продукта взаимодействия лопаритового концентрата с $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 340°С и выдержка полученного раствора при 80°С позволяет практически полностью отделить титан, ниобий и тантал, которые остаются в осадке, от церия, лантана и тория, которые переходят в раствор.

Финансирование. Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN(0205)-2025-0002.

Список литературы

1. Ларичкин Ф.Д., Каменев Е.А., Новосельцева В.Д. Состояние, тенденции развития сырьевых ресурсов и рынка редких и редкоземельных металлов. В сб: Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита. Научная конференция. С.-Пб., 2001. С.168-169.
2. Калинников В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1999. 225 с.
3. Склокин Л.И., Зоц Н.В., Шестаков С.В. и др. Новые направления в гидрометаллургии лопаритового концентрата. Цветные металлы. 2000; №10:48-53.
4. Зоц Н.В., Калинников В.Т., Коробейников В.А. и др. Азотнокислотно-гидрофторидная технология лопаритового концентрата. Труды: Природопользование в Евро-Арктическом регионе: опыт XX века и перспективы (Междунар. конф., посвященной 70-летию Кольского научного центра РАН, Апатиты, 2-4 ноября 2000 года). Апатиты: 2001. С. 261-268.
5. James B. Hedrick, Shyama P. Sinha, Valery D. Kosynkin. Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe^{+3})O_3. J. of Alloy and Compounds:1997;250(1-2):467-470.
6. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432с.
7. Зоц Н. В., Николаев А. И. Сопоставление различных вариантов технологических схем переработки лопаритового концентрата. Цветные металлы. 2005;5-6:124-128.
8. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Меркулов Е.Б., Иванников С.И., Николаев А.И. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидродифторидом аммония. ЖПХ. 2016; 89(4):422–428.
9. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Авраменко В.А. Извлечение редкоземельных элементов при гидродифторидном вскрытии лопаритового концентрата. ЖПХ. 2018;91(10):1473-1479.
10. Ilona Konkoly Thege DSC investigation of the thermal behavior of $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 and $NH_4NH_2SO_3$. Thermochimica Acta. 1983;60:149-159.
11. Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б. Изучение возможности вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония. Комплексное Использование Минерального Сырья. 2020;1(312):22-30.

ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РУБИДИЯ ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Кухленко, М.С. Лобанов, А.С. Новоженов, А.П. Горохов*

Филиал ООО «РН-ГИР» в городе Москве - Центр технических компетенций ИГиРГИ, Красноярск, Россия

ak-79@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по сорбционному извлечению рубидия из гидроминерального сырья с получением целевых продуктов – хлорида и карбоната рубидия. Определена полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) применяемого сорбента. Оптимизированы режимные параметры стадий сорбции, десорбции и регенерации. Оценена эффективность каждого технологического передела переработки сырья. Установлено, что содержание рубидия в полученном хлориде составляет более 92% от суммы металлов, а в карбонате рубидия – свыше 99%.

Ключевые слова: *гидроминеральное сырье; рубидий; сорбционное извлечение; хлорид рубидия; карбонат рубидия; полная динамическая обменная емкость; переработка хлоридных рассолов; извлечение редкоземельных и рассеянных элементов*

ASSESSMENT OF THE TECHNICAL FEASIBILITY OF EXTRACTING RUBIDIUM FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS

A.A. Kukhlenko, M.S. Lobanov, A.S. Novozhenov, A.P. Gorokhov*

Moscow Branch of RN-GIR LLC – IGiRGI Technical Competence Center, Krasnoyarsk, Russia

ak-79@rambler.ru

This paper presents the results of experimental studies on the sorption extraction of rubidium from hydromineral raw materials for the production of target products: rubidium chloride and carbonate. The total dynamic exchange capacity of the sorbent used was determined. The process parameters for the sorption, desorption, and regeneration stages were optimized. The efficiency of each technological stage of feedstock processing was evaluated. It was established that the rubidium content in the produced chloride exceeds 92% of the total metal content, while in the rubidium carbonate, it reaches over 99%.

Keywords: *hydromineral raw materials; rubidium; sorption extraction; rubidium chloride; rubidium carbonate; total dynamic exchange capacity; chloride brine processing; extraction of rare earth and dispersed elements*

Введение

По мере истощения нефтяных запасов месторождений обводненность добываемой нефти растет. Увеличение обводненности скважинной жидкости снижает рентабельность и технико-экономические показатели добычи, что непосредственным образом влияет на сроки эксплуатации скважин и полноту извлечения нефти. Одним из перспективных способов повышения рентабельности нефтедобычи и продления жизненного цикла разработки месторождения является внедрение технологий комплексного извлечения полезных компонентов (лития, рубидия, брома, бора, йода и др.) из попутно добываемых вод и вод самостоятельных объектов. В настоящее время такой подход рационального природопользования к комплексной переработке добываемого сырья находит широкое распространение в РФ и мире и активно развивается в рамках деятельности компании ПАО «НК «Роснефть» [1-3].

Целью работы являлась оценка технической возможности селективного извлечения ионов рубидия из крепких рассолов самостоятельных объектов Восточной Сибири с оценкой чистоты полученных солей рубидия: хлорида и карбоната. Изучение возможности извлечения рубидия в рамках проведения лабораторных испытаний проводилось на воде самостоятельных объектов, отобранной на одном из месторождений Восточной Сибири.

Теоретическая часть

Основными факторами, оказывающими существенное влияние на эффективность извлечения рубидия из гидроминерального сырья с получением указанных продуктов, являются:

- Массовая концентрация рубидия в исходном рассоле;
- Способ извлечения рубидия из гидроминерального сырья;
- Отношение массовых (или мольных) концентраций ионов щелочных металлов к ионам рубидия.

Минеральный состав исходного сырья предварительно анализировался следующими методами: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP OES) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS), позволяющими определить содержание макро- и микрокомпонентов в рассоле. Дополнительно проводилась оценка содержания неметаллических примесей в сырье. Содержание хлорид ионов определяли аргентометрическим методом, содержание бромид ионов – методом капиллярного электрофореза, а йода – методом инверсионной вольтамперометрии.

Результаты исследования химического состава сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав исходного сырья (плотность рассола – 1,26 г/л)

Содержание элемента, мг/дм^3									
Li	Na	K	Mg	Ca	B	Fe	Sr	Mn	Zn
38	6258	11399	12309	105386	252	27	2381	16	50
Содержание элемента, мг/дм^3									
V	Co	Cu	Rb	Cs	Ba	Cl	Br	I	
1,60	0,09	0,41	22,4	0,294	4,47	236880	5500	<5	

На основании представленных в таблице 1 результатов, можно установить, что концентрация рубидия соответствует концентрациям рассолов, использующихся при промышленных способах производства рубидия [4].

Основными промышленными методами извлечения рубидия из рассолов являются:

- Экстракция растворителями (Solvent Extraction);
- Ионообменная сорбция (Ion Exchange);
- Адсорбция на композитных материалах;
- Мембранные и гибридные технологии;
- Осаждение и кристаллизация.

По результатам изучения известных методов извлечения рубидия из рассолов установлено, что оптимальным способом получения хлорида рубидия является ионообменная сорбция на ферроцианидных сорбентах, поскольку данный способ обеспечивает хорошую полноту и селективность извлечения рубидия из гидроминерального сырья, а также характеризуется высокой экологичностью. Получение карбоната рубидия предполагалось получить электролизом очищенного и сконцентрированного раствора хлорида рубидия.

В качестве основной технологической сложности при ионном извлечении рубидия из гидроминерального сырья можно выделить высокую конкуренцию ионов рубидия с ионами калия K^+ : Rb^+ = 500:1 (ионные радиусы ионов $R(Rb^+)$=147 пм и $R(K^+)$=133 пм –близки, также как и близки их гидратационные энергии ионов ($E(Rb^+)$≈-297кДж/моль, $E(K^+)$≈-322кДж/моль). При таких соотношениях ионов калия и рубидия в рамках лабораторных исследований предполагалось осуществлять сорбционную очистку элюата, полученного после этапа предварительной сорбции.

Особенностью ионной сорбции рубидия из гидроминерального сырья является необходимость регенерации сорбента.

Экспериментальная часть

Проведение лабораторных исследований по получению хлорида и карбоната рубидия выполняли последовательно в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 1.



Рис. 1. Блок-схема этапов лабораторных исследований по получению хлорида и карбоната рубидия из гидроминерального сырья

На рисунке 1 приведена схема движения ионов рубидия при проведении лабораторных испытаний. Из рисунка 1 видно, что основные потери рубидия наблюдаются на стадии предварительной сорбции, что связано с относительно высокими скоростями фильтрации исходного рассола, составляющими от 3 до 7 колонных объемов в час и низким значением рабочей обменной емкости сорбента в силу малых концентраций рубидия в исходном рассоле.

Результаты изучения химического состава хлорида и карбоната рубидия, полученных при проведении лабораторных исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав полученных хлорида и карбонада рубидия

Продукты	Массовая доля металлов в полученных продуктах, %								
	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Fe	Cu	Rb
RbCl	0,01	0,06	4,33	0,06	0,11	0,01	2,69	0,01	92,73
Rb_2CO_3	0,00	0,13	0,43	0,04	0,16	0,00	0,01	0,01	99,2

В соответствии с данными по химическому составу продуктов, приведенными в таблице 2, установлено, что чистота полученных хлорида и карбоната рубидия составляет свыше 90%, что подтверждает техническую возможность селективного извлечения ионов рубидия из рассолов самостоятельных объектов.

Заключение

В рамках выполненных лабораторных испытаний подтверждена гипотеза, что при высоком соотношении ионов K^+:Rb^+=500:1 или выше необходимо проводить дополнительную сорбционную доочистку концентрата хлорида рубидия. Кроме того, выявлено, что при неоптимальной организации режима десорбции (избыточной подаче хлора, используемого в составе десорбирующего раствора) наблюда-

ется частичное разрушение сорбента. Свидетельством этого является увеличение массового содержания железа в полученном хлориде рубидия. В связи с этим, вопросу оптимизации режимных параметров при десорбции рубидия должно быть уделено особое внимание.

Основным техническим результатом исследований помимо подтверждения технической возможности извлечения рубидия из гидроминерального сырья является получение данных о селективности сорбента по отношению к ионам рубидия, составе растворов и их режимных характеристиках, обеспечивающих селективное извлечение рубидия с поверхности сорбента.

Список литература

1. Ишков А.А., Зарубов М.С., Данилова М.А., Корзун А.В., Горохов А.П. Прогнозирование концентраций лития в промышленных рассолах по результатам длительной эксплуатации месторождения в условиях дефицита исходных данных. Нефтяное хозяйство. 2025; 11; 108-113. – DOI: 10.24887/0028-2448-2025-11-108-113. – EDN: PHPPKG.
2. Зарубов М.С., Данилова М.А., Тихонова К.А., Ишков А.А., Вахромеев А.Г., Горохов А.П. Гидротермальные процессы отложений рифея и их влияние на химический состав подземных рассолов. В сб.: Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы XXVIII ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2025. С. 266-269. – EDN: EYYFPY.
3. Данилова М.А., Вахромеев А.Г., Горохов А.П., Левин А.В., Зарубов М.С., Ишков А.А., Лыков Р.С. Промышленные рассолы нефтегазовых месторождений Сибири, вопросы генезиса редких металлов в гидроминеральном сырье / // В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXIX Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 80-летию Победы в Великой Отечественной войне. Томск: ТПУ, 2025. С. 13-17. – EDN: QHMMZL.
4. Кузнецова М. Водный баланс: богатства гидроминерального сырья // Журнал «Добывающая промышленность».ру. URL: https://dprom.online/mining/vodnyj-balans-bogatstva-gidromineralnogo-syrya/ (дата обращения 30.04.2026)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИНИИ Nd/Sm И Pr/Nd С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА

С.В. Жуков[1], М.А. Афонин[1,2], Т.Б. Чистякова[2], А.В. Нечаев[1], Д.И. Семенков[1,2], Т.Н. Зайцева[1]*

[1]АО «ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
szhukov@rusredmet.ru

В данной статье представлены аппаратурно-технологические схемы экстракционных каскадов для разделения РЗЭ по линиям Nd/Sm и Pr/Nd. Приведены результаты работы лабораторных экстракционных каскадов в сравнении с расчетными (по математической модели) данными для процесса разделения редкоземельных элементов по линиям Nd/Sm и Pr/Nd с использованием трибутилфосфата (ТБФ).

Ключевые слова: *экстракционное разделение; редкоземельные элементы; линии Nd/Sm и Pr/Nd; трибутилфосфат; экстракционные каскады; аппаратурно-технологические схемы; математическая модель; разделение РЗЭ*

TECHNOLOGICAL FEATURES OF THE EXTRACTION SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS ALONG THE Nd/Sm AND Pr/Nd LINES USING TRIBUTYL PHOSPHATE

S.V. Zhukov[1], M.A. Afonin[1,2], T.B. Chistyakova[2], A.V. Nechaev[1], D.I. Semenkov[1,2], T.N. Zaitseva[1]*

[1]JSC “Rusredmet Group”, St. Petersburg, Russia
[2]St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
szhukov@rusredmet.ru

This article presents the equipment and process flow diagrams of extraction cascades for separating rare earth elements (REE) along the Nd/Sm and Pr/Nd lines. The paper provides the performance results of laboratory extraction cascades in comparison with calculated data (based on a mathematical model) for the rare earth element separation process along the Nd/Sm and Pr/Nd lines using tributyl phosphate (TBP).

Keywords: *extraction separation; rare earth elements; Nd/Sm and Pr/Nd cut lines; tributyl phosphate; extraction cascades; equipment and process schemes; mathematical model; REE separation*

Введение

Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) осложняется близостью их физико-химических свойств, что затрудняет получение индивидуальных продуктов высокой чистоты. Для решения данной задачи необходим подбор оптимальной аппаратурно-технологической схемы экстракционного каскада, режимных параметров процесса

и состава исходных растворов. Для реализации технологии разделения РЗЭ в промышленном масштабе, обеспечивающей эффективное извлечение и разделение РЗЭ, требуется проведение серии испытаний на лабораторных экстракционных установках в динамическом режиме. Проверка одного варианта технологической схемы занимает до двух месяцев, поскольку для выхода каскада на стационарный режим требуется около 1000 часов его работы. Для сокращения сроков разработки используются методы математического моделирования процессов экстракции и формирования топологических схем с применением разрабатываемой для этих целей компьютерной системы [1, 2].

Разделение РЗЭ по линии Nd/Sm

Исходным раствором для разделения по линии Nd/Sm является нитратный раствор после экстракционного отделения лантана и церия состава, г/л: 53,4 Pr; 229,7 Nd; 13,1 Sm. Поставлена цель получения Sm чистотой 99,9% в реэкстракте и обеспечить минимальный брос самария в рафинат. В качестве промывки используется нитратный раствор Sm. Для реэкстракции используется раствор азотной кислоты с концентрацией 0,1N. Контур экстракции каскада включает 42 аппарата (в том числе 2 отстойника), контур промывки состоит из 29 аппаратов (в том числе 1 отстойник), 6 в контуре первой реэкстракции (в том числе 2 отстойника) и 6 в контуре второй реэкстракции (в том числе 2 отстойника).

На рис. 1 представлена аппаратурно-технологическая схема каскада Nd/Sm.

Полученные в результате моделирования профили концентраций представлены на рис. 2.

Коэффициенты распределения (в том числе массовые) представлены на рис. 3.

Сравнение результатов моделирования и эксперимента представлено на рис. 4.

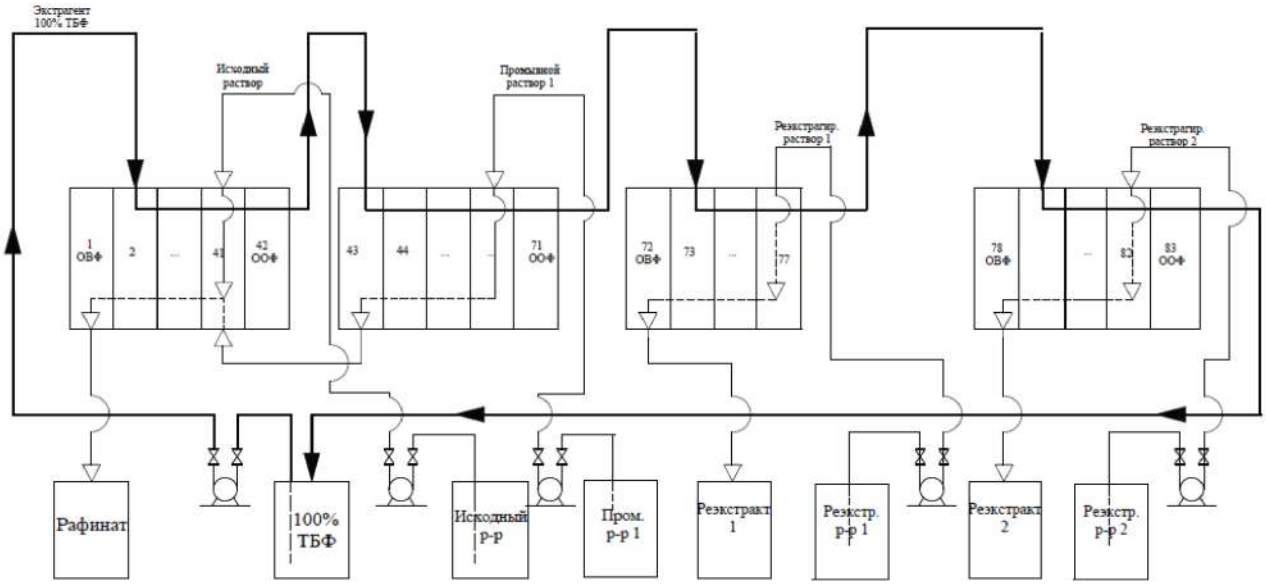


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема каскада Nd/Sm

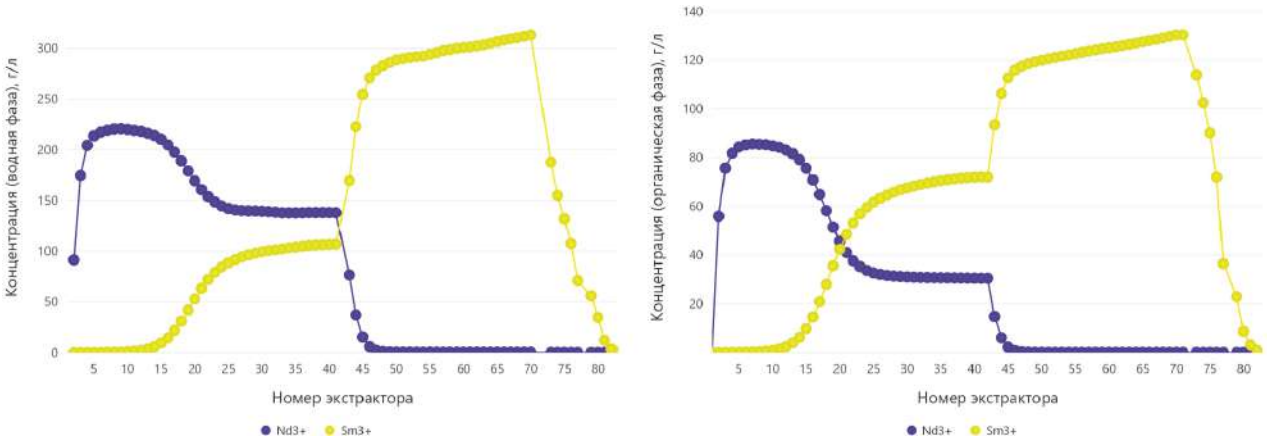


Рис. 2. Концентрации Nd и Sm в водной и органической фазах

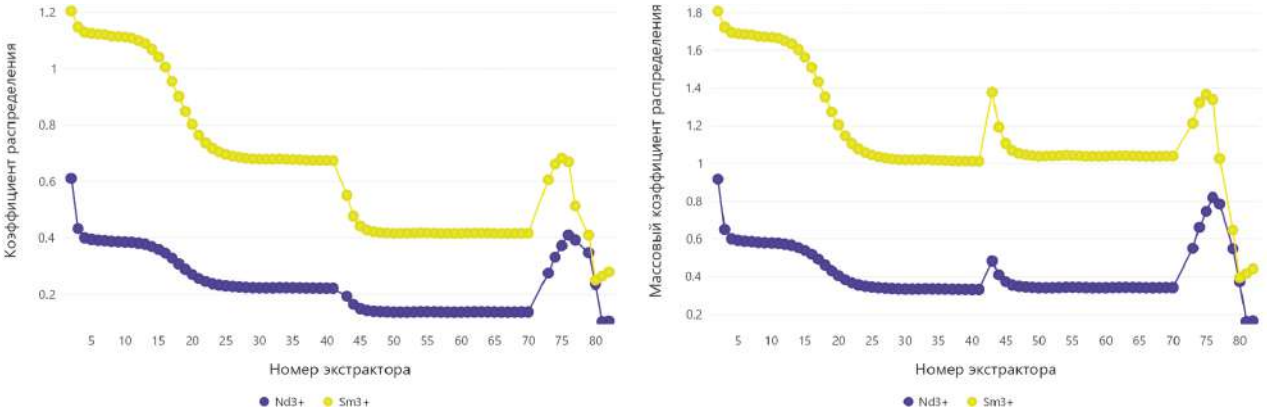


Рис. 3. Коэффициенты распределения Nd и Sm

Аппарат №1 — Рафинат

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	97.1700	91.5265	-6.16	99.90	99.93	0.03	99.9931	99.9927	4.67E-4
Sm3+	<0.0080	0.0052	—	3.97E-3	2.64E-3	1.33E-3	0.0068	0.0072	4.67E-4

Аппарат №72 — Реэкстракт 1

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	0.0780	0.0749	-4.13	0.06	0.06	1.20E-3	0.0406	0.0451	4.55E-3
Sm3+	200.0900	187.7855	-6.55	74.40	72.03	2.37	99.9593	99.9548	4.55E-3

Аппарат №78 — Реэкстракт 2

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	<0.0060	0.0033	—	5.86E-3	3.45E-3	2.41E-3	0.0115	0.0077	3.82E-3
Sm3+	54.0600	56.0160	3.61	25.46	27.21	1.75	99.9884	99.9922	3.82E-3

Рис. 4. Сравнение экспериментальных и вычисленных концентраций Nd и Sm

Расхождение расчетных параметров с экспериментальными составляет не более 7%.

Разделение РЗЭ по линии Pr/Nd

Исходным раствором для разделения по линии Pr/Nd является нитратный раствор после экстракционного отделения самария состава, г/л: 57,9 Pr; 249,0 Nd; <0,02 Sm. Поставлена цель получения Nd чистотой 99,9% в реэкстракте и обеспечить минимальный брос неодима в рафинат. В качестве промывки используется нитратный раствор Nd. Для реэкстракции используется раствор азотной кислоты с концентрацией 0,1N.

Экстракционная часть каскада включает 53 аппарата (в том числе 2 отстойника), 70 в промывном контуре (в том числе 1 отстойник), 6 в контуре первой реэкстракции (в том числе 2 отстойника) и 11 в контуре второй реэкстракции (в том числе 2 отстойника).

На рис. 5 представлена аппаратурно-технологическая схема каскада Pr/Nd.

Коэффициенты распределения (в том числе массовые) представлены на рис. 6.

Сравнение результатов моделирования и эксперимента представлено на рис. 7.

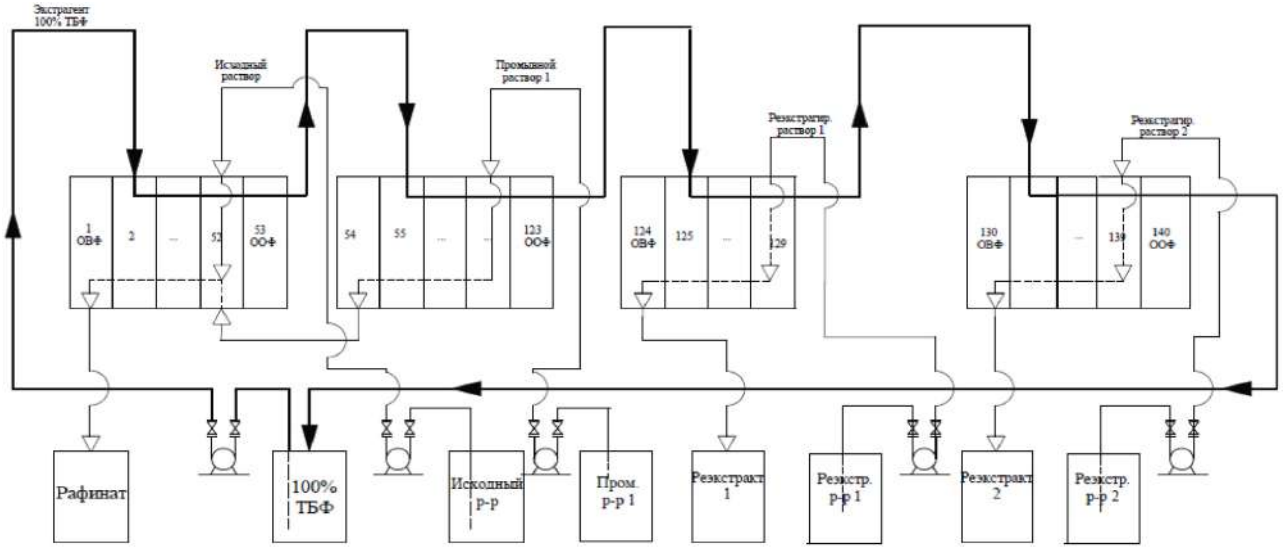


Рис. 5. Аппаратурно-технологическая схема каскада Pr/Nd

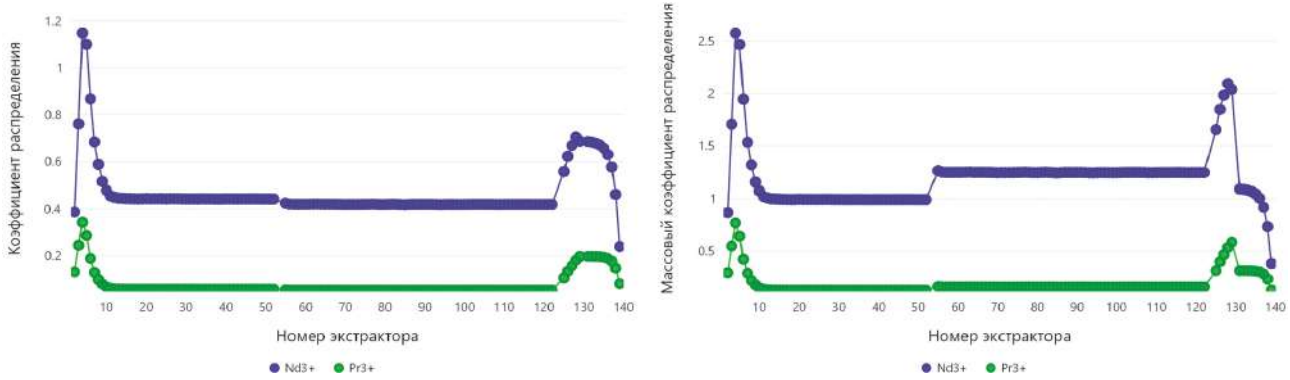


Рис. 6. Коэффициенты распределения Pr и Nd

Аппарат №1 — Рафинат

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	1.8000	1.9595	8.85	0.57	0.64	0.07	10.0548	12.3699	2.31
Pr3+	15.7300	14.1352	-11.28	99.15	99.96	0.81	89.9451	87.6300	2.31

Аппарат №124 — Реэкстракт 1

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	246.6600	217.3108	-13.50	59.94	54.43	5.50	99.9958	99.9947	1.12E-3
Pr3+	<0.0100	0.0057	—	0.04	0.03	0.01	0.0041	0.0052	1.12E-3

Аппарат №130 — Реэкстракт 2

Форма	Эксп. концентрация, (г/л)	Выч. концентрация, (г/л)	Откл. (%)	Эксп. ст. извл., (%)	Выч. ст. извл., (%)	Откл. (%)	Эксп. ст. чистоты, (%)	Выч. ст. чистоты, (%)	Откл. (%)
Nd3+	86.9600	86.6799	-0.32	39.41	40.48	1.07	99.9882	99.9993	0.01
Pr3+	<0.0100	2.8052E-5	—	0.08	2.79E-4	0.08	0.0117	0.0006	0.01

Рис. 7. Сравнение экспериментальных и вычисленных концентраций Pr и Nd

Расхождение расчетных параметров с экспериментальными составляет не более 14%.

Заключение

Разработаны и опробованы аппаратурно-технологические схемы, которые позволяют осуществлять разделение РЗЭ по линиям Nd/Sm и Pr/Nd с получением продуктивных растворов с чистотой не менее 99,9% по отношению к сумме РЗЭ. Также проведено тестирование компьютерной системы, результаты которого подтвердили возможность ее использования для определения количества аппаратов и режимных параметров, обеспечивающих выполнение технического задания при проектировании экстракционных каскадов, что позволяет снизить сроки проектирования, а также обеспечить возможность проведения виртуальных экспериментов по исследованию извлечения и разделения РЗЭ в динамическом режиме [3].

Список литературы

1. Чистякова Т.Б., Полосин А.Н., Федоров В.А., Плонский В.Ю. Цифровые информационные модели для проектирования экстракционных каскадов по получению редкоземельных металлов. Математические методы в технологиях и технике. 2025;12(2):88–96.
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов. Москва: Юрайт, 2024. 501 с.
3. Афонин М.А., Нечаев А.В., Жуков С.В., Семенков Д.И. Обновленная математическая модель экстракции РЗЭ цериевой подгруппы в системе NH4NO3-HNO3-H2O-ТБФ с учетом укрупненных лабораторных испытаний. Материалы международного конгресса по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ-2026». Москва: АО «Гиредмет» им. Н. П. Сажина, 2026. С. 69.

ГЕРМАНИЙ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА КАК СТРАТЕГИЧЕСКИЙ РЕДКИЙ МЕТАЛЛ

З.Х. Гайбуллаева, Т.Х. Гадоев, Б.И. Асроров, Г.Х. Карамирзоева, Ф.М. Рахимов*

Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

zumratihabib@rambler.ru

В работе исследованы особенности германиеносности углей Республики Таджикистан на примере Фон-Ягнобского месторождения и обоснована возможность их использования как нетрадиционного источника германия. Проведен анализ содержания германия и сопутствующих микроэлементов в составе углях и продуктах термической её переработки. Установлено, что при сжигании и газификации угля происходит перераспределение германия с его концентрированием преимущественно в отходах золошлакового вида, особенно необходимо отметить тонкодисперсные уносы, а также в конденсационных отложениях. Показано, что германий в золах по содержанию достигает 100-150 г/т и доли процентов в летучих продуктах. На примере Душанбинской ТЭЦ-2 установлено, что при годовом сжигании около 1 млн.т угля образуется до 150-250 тыс. т золошлаковых отходов, в которых собирается основная часть германия. Оценено распределение элемента между фазами и показано, что до 80-95% германия концентрируется в твердых продуктах. Обоснована целесообразность их использования в качестве техногенного сырья для извлечения германия.

Ключевые слова: *германий; угольные месторождения Таджикистана; зола углей; летучие уносы; распределение микроэлементов; извлечение германия; техногенные ресурсы; термическая переработка углей*

GERMANIUM IN TAJIKISTAN'S COAL DEPOSITS AS A STRATEGIC RARE METAL

Z.H. Gaybullaeva, T.H. Gadoev, B.I. Asrorov, G.H. Karamirzoeva, F.M. Rakhimov*

Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi, Dushanbe, Tajikistan

zumratihabib@rambler.ru

The study investigates the germanium-bearing characteristics of coals in the Republic of Tajikistan using the Fon-Yagnob deposit as a case study and substantiates their potential as an unconventional source of germanium. The content of germanium and associated trace elements in coals and their thermal processing products was analyzed. It was established that during combustion and gasification process, germanium is redistributed and predominantly concentrated in ash and slag wastes, especially

in fine fly ash and condensation deposits. The germanium content in ash reaches 100-150 g/t, while in volatile products it may reach fractions of a percent. Based on the example of the Dushanbe CHP-2 plant, it was determined that the annual combustion of about 1 million tons of coal generates up to 150-250 thousand tons 0f ash and slag waste, in which the majority of germanium is accumulated. The distribution of the element between phases was evaluated, showing that up to 80-95% of germanium is concentrated in solid products. The feasibility of using these wastes as technogenic raw materials for germanium extraction is substantiated.

***Keywords**: germanium; coal deposits of Tajikistan; coal ash; fly ash; trace; element distribution; germanium extraction; technogenic resources; thermal processing of coal*

Введение

В Республике Таджикистан развитие угольной отрасли осуществляется в рамках стратегических государственных программ, направленных на модернизацию сырьевого сектора и внедрение экологически ориентированных технологий. В частности, Концепция развития угольной отрасли Республики Таджикистан до 2040 года предусматривает повышение эффективности использования угольных ресурсов за счёт глубокой переработки сырья и расширения продуктовой линейки угольной промышленности [1].

Данные положения согласуются со Стратегией развития «зеленой» экономики в Республике Таджикистан на 2023-2037 годы, ориентированной на внедрение ресурсосберегающих технологий. В этой связи особую актуальность приобретают технологии глубокой переработки угля, обеспечивающие не только повышение энергетической эффективности, но и извлечение попутных и критически важных элементов [2].

Научная новизна работы заключается в обосновании угольных месторождений Таджикистана и продуктов их переработки как потенциального нетрадиционного источника германия.

Особенности германиеносности углей месторождений республики Таджикистан

В настоящее время в республике Таджикистан на балансе числится 36 месторождений и углепроявлений бурых, каменных и антрацитовых углей с суммарными запасами более 4 млрд тонн. Месторождения характеризуются преимущественно малыми и средними запасами, разнообразием геологических условий и значительной вариабельностью качественных характеристик углей. Разработка угольных месторождений Таджикистана осуществляется традиционными способами. В настоящее времена основным объектом добычи угля для обеспечения нужд промышленных объектов г. Душанбе и прилегающих районо республики является

Фон-Ягнобское месторождение, обладающее крупными разведенными запасами (около 1,5 млрд. т). Вопросы утилизации и комплексного использования отходов приобретают особую актуальность.

В исследованиях [3], получены первые результаты полуколичественного спектрального анализа состава микроэлементов в углях месторождения Фон-Ягноб, которые показали содержание таких сопутствующих элементов угля, как цинк, барий, фосфор, ванадий, хром, никель, марганец, олово и серебро. Результаты показали содержание микроэлементов, в частности количество германия в пробах в основном составляло не более 10-30 г/т в золе. При этом в отдельных пробах оно достигало 60-100 г/т золы. Согласно работам Н.С. Огнева, Н.С. Альтгаузена и И.Г. Шарова на основе данных о металлоносности углей месторождения Фон-Ягноб и собранного фактического материала проведена предварительная оценка перспектив германия и германиеносности отдельных угольных пластов. Результаты исследования среднего содержания германия и сопутствующих микроэлементов в углях месторождения Фон-Ягноб представлены в табл.1.

Таблица 1.

Среднее содержание германия и сопутствующих микроэлементов в углях месторождения Фон-Ягноб

Пласты	Элементы-индикаторы (в г/т угля)					
	Ge	W	Sn	Mn	Mo	Be
Западная площадь, Пласт 17	1,1	1,6	15	55	611	6,4
Пласт 16	0,15	0,4	76	52	6,6	4,0
Пласт 15	0,3	0,15	35	105	0,7	3,6
Пласт 15^{а}	1,0	0,6	63	64	10	1,5
Пласт 14	0,5	1,2	97	763	5,7	5,0
Пласт 14^{а}	1,4	0,6	44	240	8	4,5
Пласт 13^{а}	0,3	н/опр.	27	70	3	1,2
Пласт13^{н}	11,2	н/опр.	27	99	10,8	0,8
Пласт12^{б}	1,2	0,9	5	208	1,5	1,7
Пласт 12^{в}	1,2	0,7	19	114	3	2
Пласт 11	4,4	1,1	31	140	2,1	5,1
Пласт10	3	22	16	323	3,3	4,6
Пласт 9	1,5	6,2	14	53	2,3	3,2
Пласт 8	2,3	1,7	52	103	0,3	3,7
Пласт 6	1,1	6,5	12	104	1,4	2
Восточная площадь, Пласт 13^{а}	0,4	2,3	18	89	8,4	3,9
Пласт 12	1,3	3,3	71	231	2,2	7,9
Пласт 9	1,1	7,2	48	178	2,9	2,2

Извлечение германия из углей и золы теплоэлектроцентрали г. Душанбе как техногенного сырья



Рис. 1. Душанбинская ТЭЦ-2, работающая на углях месторождения Фон-Ягноб

Душанбинская ТЭЦ-2 (рисунок 2) представляет собой мощную теплоэлектроцентраль с комбинированной выработкой энергии, функционирующую на газе и угле. В настоящее время в качестве основного топлива используют угли Фон-Ягнобского месторождения. Суточный расход угля составляет до 6 тыс. тонн и годовой потребностью свыше 1 млн. тонн, что обуславливает формирование значительных объемов золошлаковых отходов, потенциально обогащенных редкими элементами.

При сжигании энергетических углей источником для получения германия служат не угли непосредственно, а продукты их переработки. Наибольший промышленный интерес представляют летучие пыли, шлаки и зола. Летучие пыли в основном осаждаются на пароперегревателях, экономайзерах и других местах котлов. Высокие концентрации германия в локальных отложениях не всегда имеют промышленное значение вследствие их ограниченных объёмов.

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что угли Фон-Ягнобского месторождения характеризуются повышенной германиеносностью и могут рассматриваться как потенциальный источник данного редкого элемента при их энергетической и термохимической переработке. Среднее содержание германия в золах углей составляет 100-150 г/т, что указывает на его значительную концентрацию в продуктах сжигания по сравнению с исходным угольным сырьем.

В процессах термической и термохимической переработки угля германий проявляет высокую летучесть, что обуславливает его перераспределение между газовой и твердой фазами с последующей концентрацией в тонкодисперсных продуктах, золе уноса и конденсационных отложениях. Установлено, что германий совместно с сопутствующими галлием концентрируется в летучих пылевых уносах, где его

содержание может достигать 0.2-0,8 %, а в отдельных тонкодисперсных фракциях увеличивается до 1-4 %. Это свидетельствует о высокой подвижности германия в высокотемпературных газовых потоках и его склонности к концентрированию в мелкодисперсных продуктах.

Согласно, литературным данным [4], при прохождении генераторного газа через теплообменные системы формируются тонкодисперсные отложения, представляющие собой черную пыль с содержанием углерода 30-70% и значительным количеством металлоносных компонентов. При последующем сжигании энергетического газа металлические компоненты переходят в оксиды и осаждаются на холодных поверхностях газоходов. Установлено, что данные отложения могут рассматриваться как дополнительный техногенный источник извлечения германия и галлия, при этом содержание GeO_2 в них составляет 0,3-1,24 %.

Анализ золошлаковых продуктов котельных установок производительностью 180-220 т/ч, работающих на углях с содержанием германия 2-10 г/т, показал, что распределение элемента носит фракционный характер: до 30-40 % германия концентрируется в тонкодисперсных уносах, тогда как 60-70 % переходит в шлаки и грубодисперсные пылевые фракции сотносительно более низким содержанием элемента. Это указывает на необходимость комплексного подхода к переработке золошлаковых отходов сучетом всех фракций. Таким образом, установленные закономерности свидетельствует о том, что при термической и термохимической переработке месторождения Фон-Ягнобских углей формируются несколько видов техногенных концентратов германия, различающихся по фракционному составу и условиям их образования. По извлечению германия перспектиыным являются тонкодисперсные уносы и конденсационные отложения газоходов.

Для извлечения германия из летучих зол наиболее приемлемым способом является способ восстановительной плавки, а также сплавление со щелочью. Первый способ состоит из трех операций: 1) переплавка пыли для получения металлических фаз (корольков). В которые переходят 90 % германия; 2) обработка корольков в растворе хлорного железа; 3) перегонку $GeCl_4$. По второму способу извлекается до 80 % галлия, но извлечение германия составляет только 30%. В настоящее время ведутся исследования о возможности восстановления германия из золы.

При сжигании около 1 млн. т. Угля в год суммарное поступление германия оценивается в 2-10 т. При этом 5-20 % элемента теряется с дымовыми газами и не уловленными аэрозольными частицами, тогда как основная часть концентрируется в золошлаковых продуктах, преимущественно в тонкодисперсных уносах. Это подтверждает целесообразность их рассмотрения в качестве перспективного техногенного сырья для извлечения германия.

Заключение

Установлено, что угли Фон-Ягнобского месторождения обладают значительным потенциалом как источник германия. В процессах термической и термохимической переработки происходит его перераспределение с преимущественным концентрированием в золошлаковых продуктах, особенно в тонкодисперсных уносах и конденсационных отложениях.

Показано, что содержание германия в золах достигает 100-150 г/т, при этом до 80-95% элемента аккумулируется в твердых продуктах, а потери с газовой фазой составляют 5-20%. При годовом сжигании около 1 млн. т угля образуется до 150-250 тыс. т золошлаковых отходов, представляющих собой значительный техногенный ресурс.

Полученные результаты подтверждают целесообразность комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с целью извлечения германия и расширения минерально-сырьевой базы редких элементов.

Список литературы

1. Концепция развития угольной отрасли Республики Таджикистан на период до 2040 года. https://base.spinform.ru/show_doc.fwx?rgn=118905 (дата обращения 24.04.2026)
2. Стратегия развития «зеленой» экономики в Республике Таджикистан на 2023-2037 годы. -https://medt.tj/ru/strategiy-i-programmi/strategiya-razvitiya-zeljonoj-ekonomiki-v-respublike-tadzhikistan-na-2023-2037-gody (дата обращения 24.04.2026 г.)
3. Фозилов Дж.Н., Алидодов Б.А. Элементы примеси в углях каменноугольного месторождения Фон-Ягноб. Известия АН РТ. 2017; №2 (167):101-110. ISSN 2791-2337.
4. Гайбуллаева З.Х., Гадоев Т.Х., Рахимов Ф.М., Асроров Б.И., Бахриддинзода Ш.Б. Термическая обработка угля Фон-Ягнобского месторождения для выделения летучих веществ его состава. Доклады НАНТ. 2025; №6. Т.68:598-607. ISSN 2791-1489.

ФТОРИРОВАННЫЕ ДИКЕТОНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ

М.А. Лутошкин[*]

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук, Красноярск, Россия
maximsfu@yahoo.com

Дикарбонильные лиганды являются селективными хелатирующими реагентами и экстрагентами для редкоземельных и переходных металлов. В данной работе был исследован широкий дикетонов с различными гетероциклическими заместителями, такими как тиофеновое и фуроильные кольца, фторзамещенные бензольные группы, азотсодержащие гетероциклы, а также полифторированные алкильные цепи, определены константы образования их комплексов с шестнадцатью редкоземельными металлами, а также обнаружены новые закономерности в электронных спектрах поглощения. Было показано, что ряд новых халькоген-замещенных аналогов теноил-трифторацетона можно эффективно использовать для детектирования лантаноидов в присутствии других ионов в растворе.

Ключевые слова: *фторированные дикетоны; селективная экстракция; детектирование редкоземельных металлов; дикарбонильные лиганды; хелатирующие реагенты; константы образования комплексов; электронные спектры поглощения; халькоген-замещённые аналоги теноил-трифторацетона*

FLUORINATED DIKETONES AS PROMISING REAGENTS FOR THE SELECTIVE EXTRACTION AND DETECTION OF RARE-EARTH METALS IN SOLUTION

M.A. Lutoshkin[*]

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
maximsfu@yahoo.com

Dicarbonyl ligands serve as selective chelating agents and extractants for rare-earth and transition metals. In this study, a wide range of diketones–featuring various heterocyclic substituents (such as thiophene and furan rings, fluorinated benzene groups, and nitrogen-containing heterocycles) as well as polyfluorinated alkyl chains–was investigated. The formation constants for their complexes with sixteen rare-earth metals were determined, and new patterns in their electronic absorption spectra were identi-

fied. It was demonstrated that a series of novel chalcogen-substituted analogs of thenoyltrifluoroacetone can be effectively employed for the detection of lanthanides in the presence of other ions in solution.

Keywords: *fluorinated diketones; selective extraction; detection of rare earth metals; dicarbonyl ligands; chelating reagents; complex formation constants; electronic absorption spectra; chalcogen-substituted analogs of thenoyltrifluoroacetone*

Введение

Дикарбонильные лиганды являются селективными хелатирующими реагентами и экстрагентами для редкоземельных и переходных металлов. Перфторированные гетероциклические β-дикетоны способны образовывать устойчивые π-сопряженные комплексы, образуя при этом хромофорную группу в своем составе – депротонированный дикарбонильный фрагмент. Благодаря наличию этой хромофорной группы в структуре дикетонатных лигандов возможно изучения ступенчатого комплексообразования с ионами металлов используя методы электронной спектроскопии. Такого рода равновесные системы обладают интересными оптическими и люминофорными свойствами, а их термодинамические параметры могут быть использованы для разделения, детектирования и концентрирования трехвалентных ионов лантаноидов.

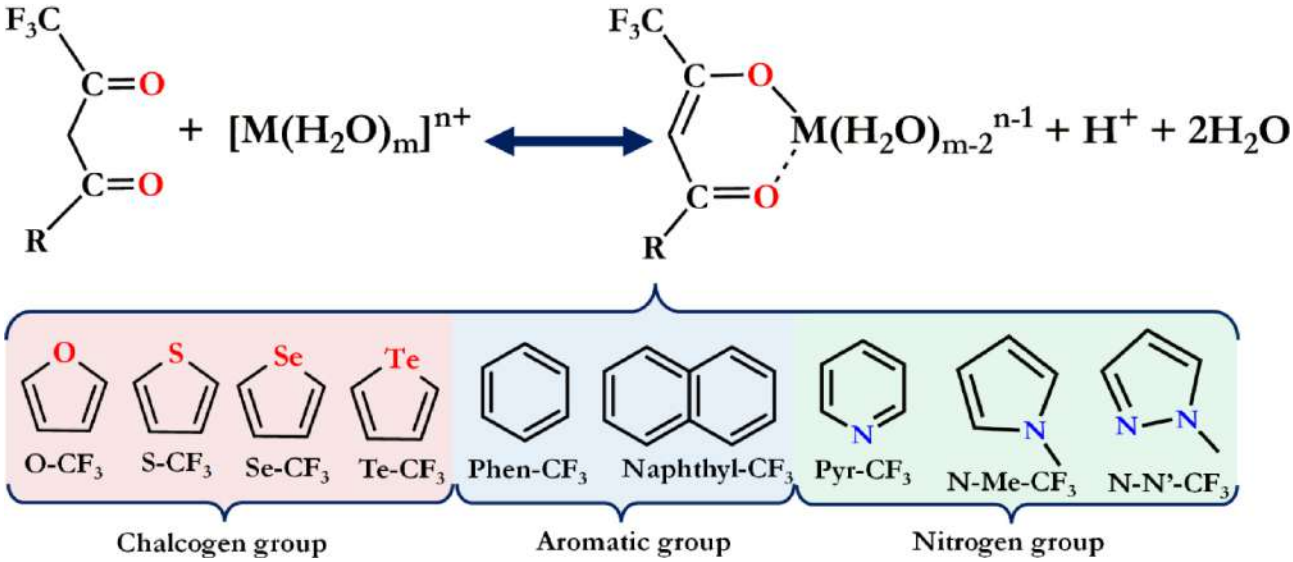


Рис. 1. Схема комплексообразования исследованных дикетонов с ионами металлов и основные структуры замещенных групп

Равновесные и спектральные параметры этих комплексов в значительной мере зависят от природы связей металл-лиганд, а также от природы замещенных групп в составе дикетонов. В данной работе был исследован широкий набор несимметричных CF_3-дикетонов с различными гетероциклическими и ароматическими заместителями, такими как тиофеновое и фуроильные кольца, фторзамещенные бензольные группы, азотсодержащие гетероциклы, а также полифторированные алкильные цепи (рис. 1), определены константы образования их комплексов с

шестнадцатью редкоземельными металлами, а также обнаружены новые закономерности в электронных спектрах поглощения. Было показано, что ряд новых халькоген-замещенных аналогов теноил-трифторацетона можно эффективно использовать для детектирования лантаноидов в присутствии других ионов в растворе.

Хелатирование в водных средах

В данной работе равновесия в системах дикетон-металл были изучены спектрофотометрически в водной среде методами молярных серий в условиях доминирования монокомплексов состава металл:лиганд 1 к 1. Было изучено взаимодействия лигандов с разбавленными растворами редкоземельных металлов ($C_м$~10^{-3}-10^{-2} моль/л) в водных растворах при pH 3.0-5.6 и ионной силе 0.5 М с использованием NaCl в качестве фонового электролита. Избыток концентраций ионов металла поддерживался для каждой серии эксперимента на уровне соотношения лиганд:металл 1 к 10 и более. Количество поглощающих частив в растворе определяли через вычисления ранга матрицы поглощения для каждой серии эксперимента, в которой концентрация лиганда была постоянно, а концентрация ионов металла варьировалась. Методом Джоба, а также анализом зависимости условной константы устойчивости от pH было однозначно установлен состав и количество продуктов реакций комплексообразования, в подавляющемся большинстве случаев являющимися монокомплексами [1,2]. Рисунок 2 демонстрирует пример спектральной картины взаимодействия в системе дикетон-металл.

«Истинные» константы устойчивости вычисляли с использованием констант диссоциации соответствующих лигандов, pH среды, а также констант гидролиза ионов металлов, в тех случаях, когда образованиями гидроксокомплексов нельзя было пренебречь. Найденные «истинные» константы устойчивости для каждого лиганда демонстрируют линейную корреляция с ионным потенциалом, причем тангенс угла наклона прямых варьируется в пределах от 1 до 1.5 (рисунок 3). Такая зависимость констант устойчивости характерна для кулоновской модели взаимодействия, т.е. связь в комплекса РЗМ-дикетоны является преимущественно ионной.

Примечательно, что в то время, как для большинства донорных лигандов кислотность явно коррелирует с устойчивости образуемых ими комплексов, для серии исследованных халькоген-содержащих лигандов эта зависимость прямо противоположная (рисунок 3В): устойчивость комплексов для теллурофен-трифторацетона ниже, чем для фуроил-трифторацетона, в то время как последний обладает заметно большей кислотностью. Полученные данные позволяют при комбинированном использовании лигандов селективно разделять «цериевую» и «иттриевую» группы лантаноидов.

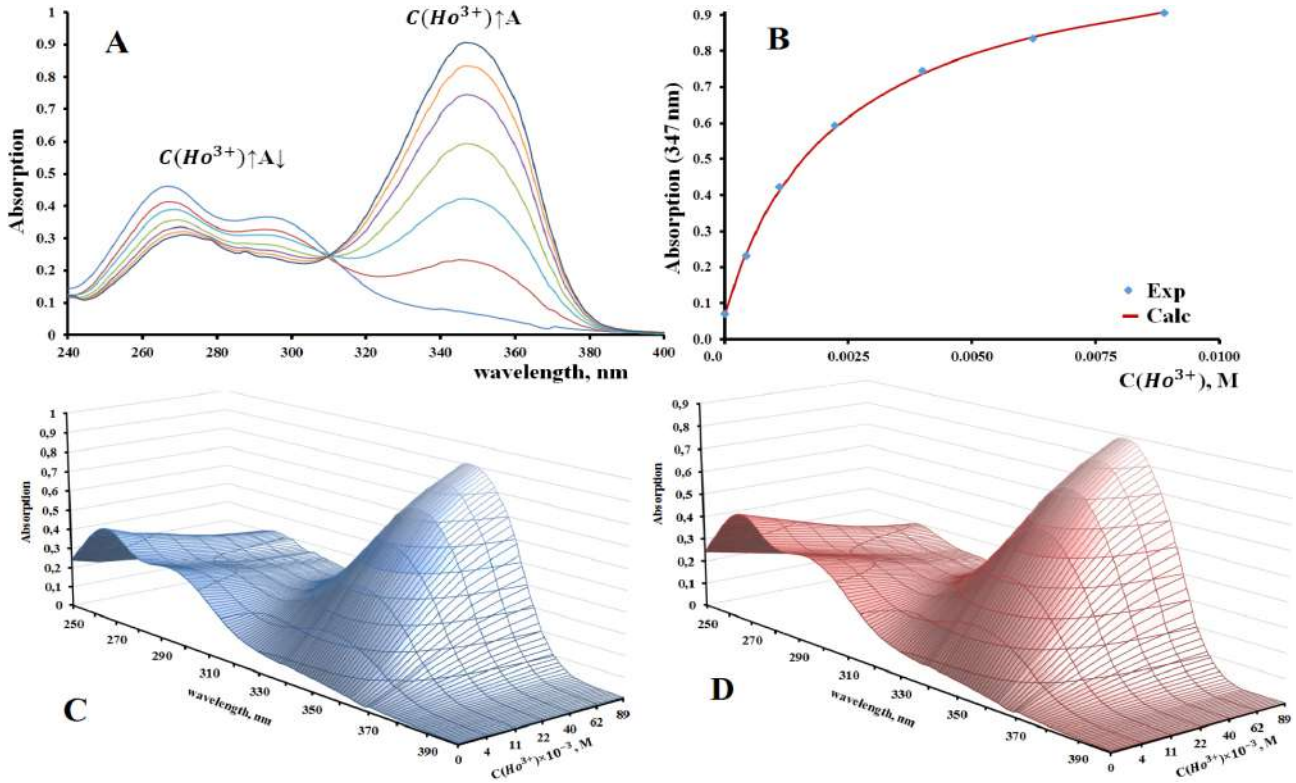


Рис. 2. Система Ho^{3+}-теноилтрифторацетон: электронные спектры при различной концентрации ионов гольмия (A), поглощения на 347 как функция концентрации ионов металла (B), визуализированные поверхности экспериментальных данных (C) и восстановленная из регрессионного анализа (D) поверхность смоделированных параметров

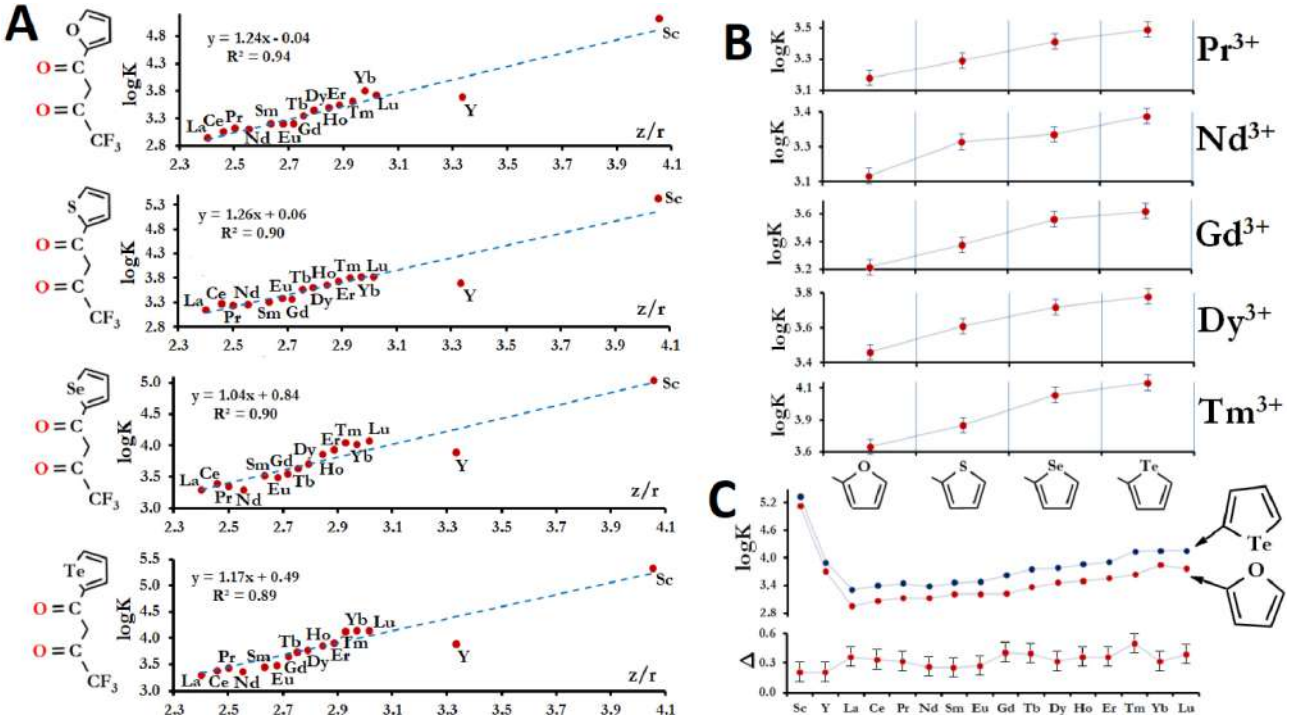


Рис. 3. (A) На графиках показаны «истинные» константы устойчивости (ось y) в зависимости от возрастающего ионного потенциала (z/r, r – ионный радиус) (B) Разница «истинных» констант образования внутри одного металла: logK для Pr3+, Nd3+, Gd3+, Dy3+ и Tm3+ в зависимости от типа замещенного кольца в соответствующем β-дикетоне; (**C**) Сравнение констант стабильности для двух лигандов: фуроил-трифторацетона и теллурофен-трифторацетона.

Финансирование. Данная работа выполнена в рамках Государственного задания № FWES-2026-0011 для Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования Красноярского регионального научно-исследовательского центра оборудования СО РАН. Численные расчеты проводились на кластере MVS-1000M Института вычислительного моделирования СО РАН.

Список литературы

1. Maxim A. Lutoshkin, Anastasia A. Patrusheva, Ilya V. Taydakov, Anatoly I. Rubaylo, Chelation of rare earth metals by perfluorinated β-diketones bearing nitrogen heterocycles rings, Journal of Molecular Liquids, 2024, 408, 125302.
2. Maxim A. Lutoshkin, Alexander I. Petrov, Yuriy N. Malyar, and Alexandr S. Kazachenko; Interaction of Rare-Earth Metals and Some Perfluorinated β-Diketones. Inorganic Chemistry; 2021, 60, 5, 3291–3304.

ЭКСТРАКЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЬ-АЛЮМО-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.В. Дюрягин, П.А. Солодовникова, С.В. Кириллов, Е.В. Кириллов, В.Н. Рычков*

Уральский Федеральный университет им. первого президента России Ельцина Б.Н, Екатеринбург, Россия

v.v.diuriagin@urfu.ru

В работе проводилось исследование экстракции молибдена из модельных карбонатных растворов с применением ЧАС – Aliquat 336 в Cl^-, OH^- и CO_3^{2-} – формах. Исследовалось влияние различных параметров на процессы экстракции, таких как: время контакта фаз; соотношение экстрагент:разбавитель; концентрация Na_2CO_3 в водном растворе; концентрация Mo в водном растворе. Определены некоторые закономерности экстракции. По результатам работы рабочей анионной формой экстрагента была выбрана CO_3^{2-} – форма. Максимальная степень экстракции составляла 91,62 % при следующих параметрах: tконтакт = 15 мин; C(Na_2CO_3) = 5 г/дм³; C(Mo) = 1 г/дм³; соотношение экстрагент:разбавитель = 40:60; соотношение В:О = 1:1. Сделаны выводы на основании проведенных исследований по экстракции молибдена из карбонатных растворов.

Ключевые слова: *экстракция молибдена; модельные растворы; никель-алюмо-молибденовые катализаторы; Aliquat 336; анионные формы экстрагента; карбонатные растворы; параметры экстракции; степень экстракции*

EXTRACTION OF MOLYBDENUM FROM MODEL SOLUTIONS OF PROCESSING NICKEL-ALUMINUM-MOLYBDENUM CATALYSTS

V.V. Dyuryagin, P.A. Solodovnikova, S.V. Kirillov, E.V. Kirillov, V.N. Rychkov*

Ural Federal University named after the first President of Russia, B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

v.v.diuriagin@urfu.ru

The study investigated the extraction of molybdenum from model carbonate solutions using a quaternary ammonium compound – Aliquat 336 – in the Cl^-, OH^-, and CO_3^{2-} forms. The influence of various parameters on the extraction processes was studied, such as: phase contact time; the extractant:diluent ratio; the concentration of Na_2CO_3 in the aqueous solution; the concentration of Mo in the aqueous

solution. Some extraction patterns were identified. Based on the results of the work, the CO_3^{2-} form was selected as the working anionic form of the extractant. The maximum extraction rate was 91.62% under the following parameters: tcontact = 15 min; C(Na_2CO_3) = 5 g/dm³; C(Mo) = 1 g dm³; the ratio of extractant:diluent = 40:60; the ratio of B:O = 1:1. Conclusions were drawn based on the studies conducted on the extraction of molybdenum from carbonate solutions.

Keywords: *molybdenum extraction; model solutions; nickel-alumina-molybdenum catalysts; Aliquat 336; anionic forms of extractant; carbonate solutions; extraction parameters; extraction degree*

Введение

Одним из важных источников вторичного сырья редких металлов являются отработанные катализаторы. В состав катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности для гидроочистки, гидрообессеривания (гидродесульфуризации) и гидрокрекинга нефти,обычно входят редкие (Mo, V, W) и тяжелые цветные металлы (Ni, Co) в виде оксидов (и/или сульфидов), основой (носителем) обычно служит Al_2O_3, реже – SiO_2. Основными молибденсодержащими катализаторами являются катализаторы марок АКМ (≈ 4 % CoO и 12 % MoO_3), АНМ (3…4 % NiO, 12…14 % MoO_3) и др. Молибденсодержащие катализаторы обычно эксплуатируются 5…7 лет, после чего из-за падения активности их направляют в отвал.

Содержание молибдена в отработанных катализаторах марок АКМ-1, АКМ-2 и АКМ-3 составляет 7,12; 11,2 и 13,3 % масс., содержание кобальта – 2,36; 1,57 и 0,86 % масс. соответственно. Большинство получивших распространение в мировой практике пиро- и гидрометаллургических способов переработки отработанных катализаторов кратко разобраны в работе [1].

Наиболее экологичным и эффективным гидрометаллургическим методом вскрытия такого материала является щелочное (в т.ч. и карбонатное) выщелачивание. Такой вид выщелачивания можно проводить растворами различных веществ, такими как: NaOH, NH_4OH, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ [2].

Mo в интервале pH = 5 - 7 - преобладает MoO_4^{2-}; при pH = 4,5-2,5 сосуществуют вместе три формы: MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$, H_2MoO_4; при pH = 2,5 – 1,0 – преобладает форма $Mo(OH)_6$(или H_2MoO_6) с примесью $MoO(OH)_5^-$ и $Mo(OH)_5^-$ при pH < 1 – исчезает форма $Mo(OH)_6$ и существуют только катионные формы, поэтому, из карбонатных растворов выщелачивания, в том числе и из отработанных катализаторов гидроочистки молибден предложено извлекать, жидкостной экстракцией [3,4], сорбцией на ионообменных смолах.

Целью работы было поставлено изучение экстракционного извлечения молибдена с применением Aliquat 336 в карбонатной форме и сорбционного извлечения молибдена рядом сильноосновных анионитов из карбонатных растворов выщелачивания отработанного алюмокобальтмолибденового катализатор.

Материалы и методики

Для исследований закономерностей поведения молибдена при его экстракции и сорбции, все эксперименты проводились на модельных растворах.

Модельные карбонатные растворы, изучаемые в данной работе, содержащие от 0,1 до 100 г/дм^3 по Mo, были приготовлены путем растворения солей Na_2MoO_4 марки ЧДА в дистиллированной воде. Также вводился карбонат натрия, чтобы сымитировать остаточную концентрацию соды, после выщелачивания от 0 до 200 г/дм^3 по Na_2CO_3 марки ХЧ.

В качестве экстрагента в данной работе использовался Aliquat 336 TG от Alfa Aesar. Данный экстрагент переводился из Cl^--формы в CO_3^{2-}-форму. Для этого, первоначально, Aliquat 336 смешивался с разбавителем, в качестве которого использовался гексан, в необходимом соотношении. Перевод экстрагента в рабочую форму проводился непосредственным контактом с раствором Na_2CO_3 с концентрацией 200 г/дм^3 в течение 20 минут, количество промывок – 4. После этого проводилась промывка экстрагента водой до $pH_{пром.воды}$~9.

Концентрация молибдена в водных растворах определялась с помощью ISP-MS (NEXION 350X).

Результаты и обсуждения

Определение механизма экстракции и влияния концентрации экстрагента

Для определения рабочей анионной формы экстрагента и соотношения в смеси разбавителя и экстрагента органической фазы, с целью его применения в дальнейшей работе, была проведена серия опытов по экстракции Mo из водного раствора, содержащего Mo – 10 г/дм^3; Na_2CO_3 – 10 г/дм^3. Время контакта фаз составляло 15 минут, соотношение В:О – 1:1 (табл.1).

Таблица 1.

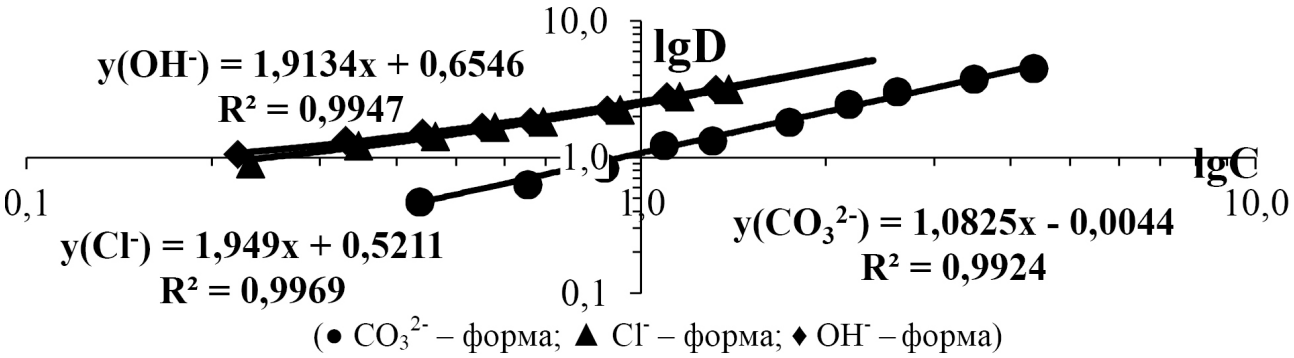
Значение коэффициентов распределения для различных рабочих форм экстрагента

Объемная концентрация, %	C(R-CO_3), моль/дм^3	D	C(R-Cl), моль/дм^3	D	C(R-OH), моль/дм^3	D
10	0,11	0,56	0,22	1,06	0,23	0,92
20	0,22	1,47	0,44	1,53	0,46	1,44
30	0,33	1,98	0,65	1,85	0,69	1,81
40	0,44	2,35	0,87	2,27	0,92	2,24
50	0,55	2,97	1,09	2,83	1,15	2,79

На основании полученных данных было установлено, что, с увеличением концентрации экстрагента коэффициент распределения Mo возрастает для всех форм экстрагента. Однако, при увеличении концентрации экстрагента выше

40 % вязкость органической фазы сильно возрастает, что приводит к увеличению времени расслаивания фаз с 1-3 минут до 30 минут. В связи с этим, для дальнейших исследований, было выбрано объемное соотношение 40:60 (40 % – Aliquat 336, 60 % – гексан) и CO_3^{2-} – форма.

Для определения механизма экстракции молибдена построены зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации экстрагента для каждой из анионных форм (рис. 1), из которых, по показателю углового коэффициента, были определены стехиометрические коэффициенты обменной реакции.



(● CO_3^{2-} – форма; ▲ Cl^- – форма; ♦ OH^- – форма)

(● CO_3^{2-} – форма; ▲ Cl^- – форма; ♦ OH^- – форма)

Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации экстрагента

Для определения формы состояния молибдена в модельном растворе было проведено исследование методом спектрального поглащения УФ-излучения (рис.2). Из литературных данных известно, что MoO_4^{2-} имеет максимум поглощения УФ-излучения при 207-208 нм [5].

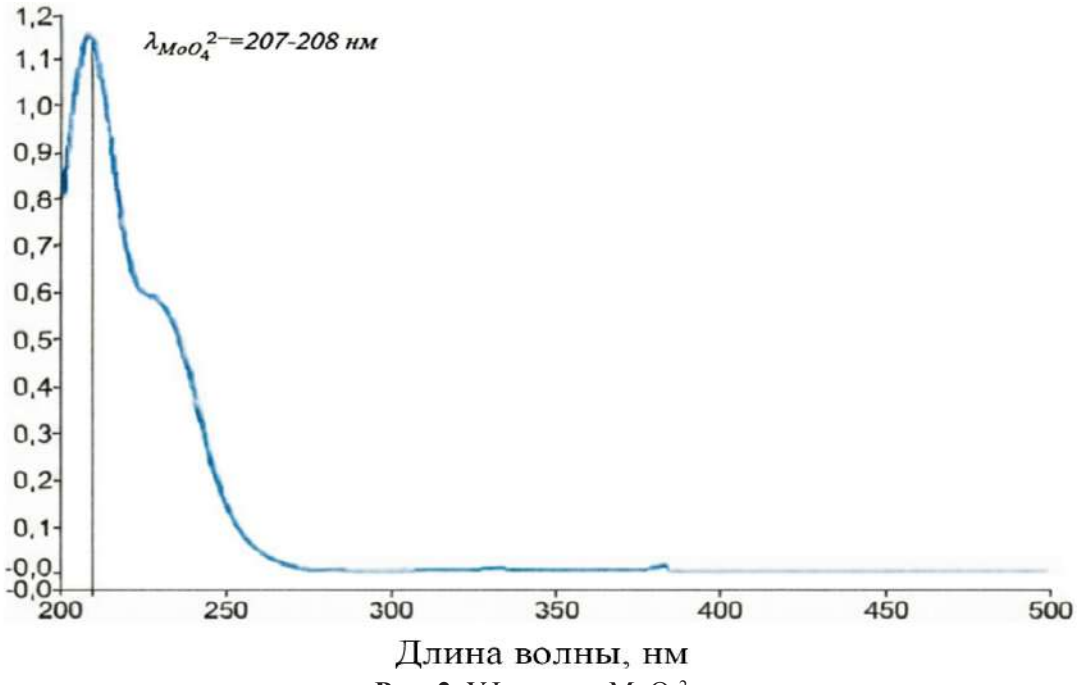


Рис. 2. УФ-спектр MoO_4^{2-}

Исходя из полученного УФ спектра и значений угловых коэффициентов, которые коррелируют с теоретическими данными, можно сделать вывод о том, что обмен ионами между экстрагентом и водным раствором проходит в соотношении 1:1, в случае $(R_2CH_3N)_2–CO_3$, и 2:1, в случае $R_2CH_3N–OH$ и $R_2CH_3N–Cl$.

Влияние времени контакта на экстракцию

Изучение влияние времени контакта фаз на экстракцию молибдена проводилось из водного раствора, содержащего Mo – 10 г/дм^3; Na_2CO_3 – 10 г/дм^3. Время контакта составляло 30 минут. Из полученных результатов следует, что за 5 минут контакта коэффициент распределения достигает значения 1,2, за 10 минут – 2,1, а за 15 минут достигает максимального значения 2,4, которое остается постоянным и при 30 минутах контакта.

Основываясь на полученных данных, для дальнейших исследований, было выбрано время контакта, равное 15 минутам.

Влияние концентрации карбоната натрия в водном растворе на экстракцию

Для изучения влияние концентрации карбоната натрия в водном растворе на экстракцию молибдена была приготовлена серия модельных растворов с концентрацией Na_2CO_3 от 0 до 200 г/дм^3 и одинаковой концентрации Mo – 10 г/дм^3. По результатам исследования было установлено, что с увеличением концентрации карбоната натрия в растворе до 50 г/дм^3 идет резкое снижение коэффициента распределения для молибдена, с 3,84 при концентрации Na_2CO_3 15 г/дм^3 до 1,71 при 50 г/дм^3, после чего происходит плавное снижение: 1,36 при 100 г/дм^3 и 0,76 при 200 г/дм^3.

Из полученных результатов следует, что экстракция молибдена ухудшается при повышении концентрации Na_2CO_3 в водном растворе. Данный эффект связан с конкурирующие соэкстракцией HCO_3^- и CO_3^{2-} – ионов, в результате которого, вместо экстракции MoO_4^{2-} – ионов, идет экстракция HCO_3^- и CO_3^{2-} – ионов.

Влияние концентрации молибдена в водном растворе на экстракцию

В настоящей работе было изучено влияние концентрации Mo в водном растворе на его экстракцию при определенных концентрациях соды. Для этого были приготовлены растворы, с концентрациями Mo: 0,1 г/дм^3; 1 г/дм^3; 10 г/дм^3; 20 г/дм^3; 30 г/дм^3; 40 г/дм^3; 50 г/дм^3; 60 г/дм^3; 100 г/дм^3. Концентрации соды, для экспериментов, были: 5 г/дм^3; 10 г/дм^3; 20 г/дм^3; 30 г/дм^3; 50 г/дм^3. Время контакта фаз составляло 15 минут, соотношение В:О – 1:1 (рис.3).

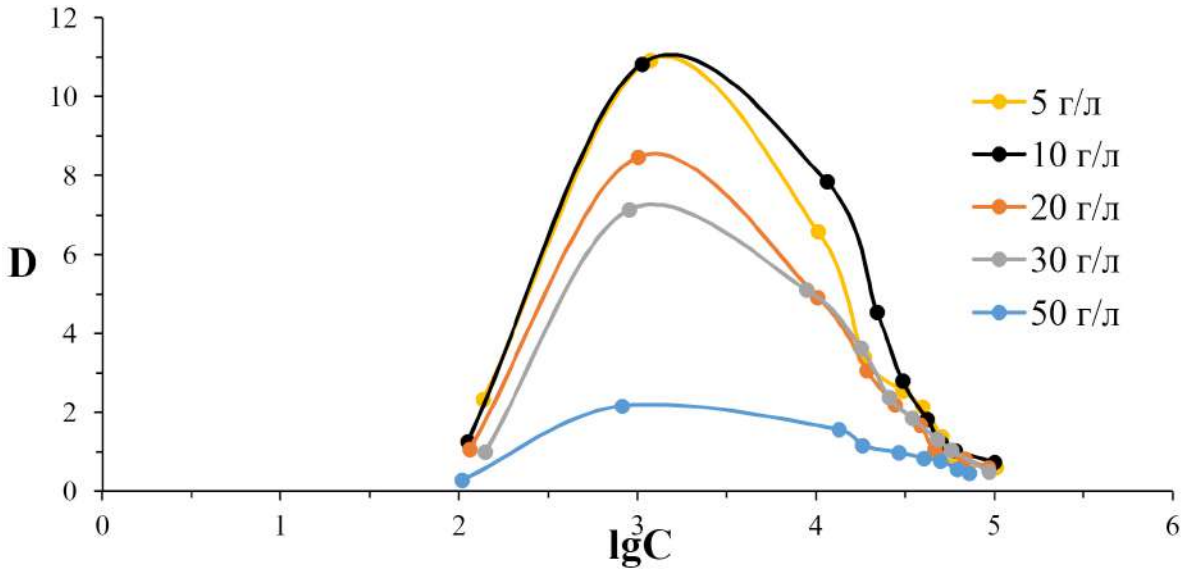


Рис. 3. Влияние концентрации Mo в водном растворе

Из результатов видно, что наибольшие показатели экстракции наблюдаются при концентрации молибдена в растворе в диапазоне от 1 до 10 г/дм^3, поэтому, следует вывод о том, что рабочая область концентраций молибдена, для экстракции, находится в диапазоне от 1 до 10 г/дм^3.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017)

Список литературы

1. Колобов Г.А., Медведев А.С., Колмакова Л.П., Карпенко А.В.. Новые технологии извлечения молибдена из отработанных катализаторов. Металургія, 2014; 2: 32.
2. Власов С.С., Исакова И.В. «Извлечение металлов из алюмокобальтмолибденового катализатора»//Сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая», 2017: С. 0605005.
3. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Изучение состояния молибдатов в растворе. Журнал Неорганической Химии, 2019; 14(4): 1091–1095.
4. Lindqvist I. Crystal structure studies of anhydrons sodium molybdates and tungstates Act. Chem. Scand, 1950; 4: 1066.
5. Honing D. S., Kustin K. Relaxaction spectra of molybdate polymers in aqueous solution: Temperature –Jamp Studies. Inorg. Chem., 1972; 11(1): 65–71.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Найманбаев, Д.К. Айткулов, Г.К. Малдыбаев*

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья», Алматы, Казахстан

madali_2011@inbox.ru

В работе представлены результаты выполненных исследований по комплексной переработке фосфогипса – отхода производства фосфорных минеральных удобрений с получением ряда ценных товарных продуктов: концентрата редкоземельных элементов, сульфата натрия, гидроксида кальция и аммиачной селитры.

Ключевые слова: *комплексная переработка фосфогипса; фосфогипс; извлечение редкоземельных элементов; концентрат редкоземельных элементов; сульфат натрия; гидроксид кальция; аммиачная селитра; отходы производства удобрений*

COMPREHENSIVE PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM WITH RARE-EARTH ELEMENT EXTRACTION

M.A. Naimanbayev, D.K. Aitkulov, G.K. Maldybayev*

National Center for Integrated Processing of Mineral Raw Materials, Almaty, Kazakhstan

madali_2011@inbox.ru

This paper presents the results of studies on the integrated processing of phosphogypsum - a waste product from the production of phosphorus mineral fertilizers to produce a number of valuable commercial products: rare earth element concentrate, sodium sulfate, calcium hydroxide and ammonium nitrate.

Keywords: *complex processing of phosphogypsum; phosphogypsum; extraction of rare earth elements; rare earth element concentrate; sodium sulfate; calcium hydroxide; ammonium nitrate; fertilizer production waste*

Технологии, отвечающие современному уровню, предполагают комплексную переработку, когда количество вторичных отходов минимально и значительно ниже объема перерабатываемых отходов. В связи с увеличением потребности в редкоземельных элементах в последние годы возобновились исследования, направленные на решение задачи извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты.

Предлагаемая технология получения концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса позволяет получать не только кондиционный концентрат РЗЭ, но

и ряд ценных товарных продуктов: сульфат натрия, гидроксид кальция, нитрат аммония (рисунок 1).

В исследованиях использовали фосфогипс ТОО «Завод минеральных удобрений» ТОО «Казфосфат» состава, масс. %: $P_2O_{5общ.}$ 2,16; Fe_2O_3 0,32; Al_2O_3 0,30; CaO 29,52; SO_4^{2-} 45,64; $F_{общ.}$ 0,78; ∑РЗЭ 0,32.

Одним из основных технологических переделов при переработке фосфогипса является карбонизация, при которой в качестве побочного продукта получается раствор сульфата натрия.

По данным рентгенофазового анализа в фосфогипсе сульфат кальция представлен соединениями $CaSO_4 \cdot 0{,}67H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. В результате проведенной карбонизации получен сульфатный раствор состава, г/дм^3: SO_4^{2-} 87,2; Ca 1,3; Sr 0,034; SiO_2 0,05; Fe_2O_3 н.о.; ∑РЗЭ н.о.; г-тв 4,42.

Отмечено, что в объеме раствора образуется тонкодисперсная твердая фаза, состоящая из частиц карбоната кальция и непрореагировавшего гипса, которые при дальнейшей переработке сульфатных растворов переходят в конечный продукт – безводный сульфат натрия и снижают его качество.

В результате лабораторных исследований, по определению влияния поверхностно-активных веществ на осветление маточных растворов карбонизации фосфогипса карбонатом натрия, показана возможность применения Алклара-600 для повышения скорости осаждения взвеси частиц гипса и карбоната кальция при подготовке растворов для получения безводного сульфата натрия в оптимальных условиях – соотношение концентраций Алклара-600 и твердого в растворе $2{,}5 \cdot 10^{-5}$:1 в течение 10-15 мин. При этом за счет агрегации частиц при фильтрации практически полностью отсутствует проскок твердого.

Согласно разработанной схеме очищенный раствор направляется на выпарку.

В очищенном маточном растворе карбонизации фосфогипса содержание сульфата натрия не превышает 8-9%, поэтому оптимальными условиями получения сульфата натрия из маточных очищенных растворов карбонизации фосфогипса является двухстадийное выпаривание. На первой стадии – до концентрации сульфата натрия 28%, на второй – до 43% с последующим отделением и сушкой целевого продукта.

По данным химического анализа безводный сульфат натрия содержит, масс.%: кремний 0,001; титан 0,001; железо 0,001; медь 0,003; висмут 0,0005; алюминий 0,03; магний 0,001.

Таким образом, применение флокулянтов для очистки маточных растворов карбонизации от тонкодисперсной взвеси гипса, карбоната кальция и др. позволило получить товарный безводный сульфат натрия, отвечающий требованиям ГОСТ 21458-75.

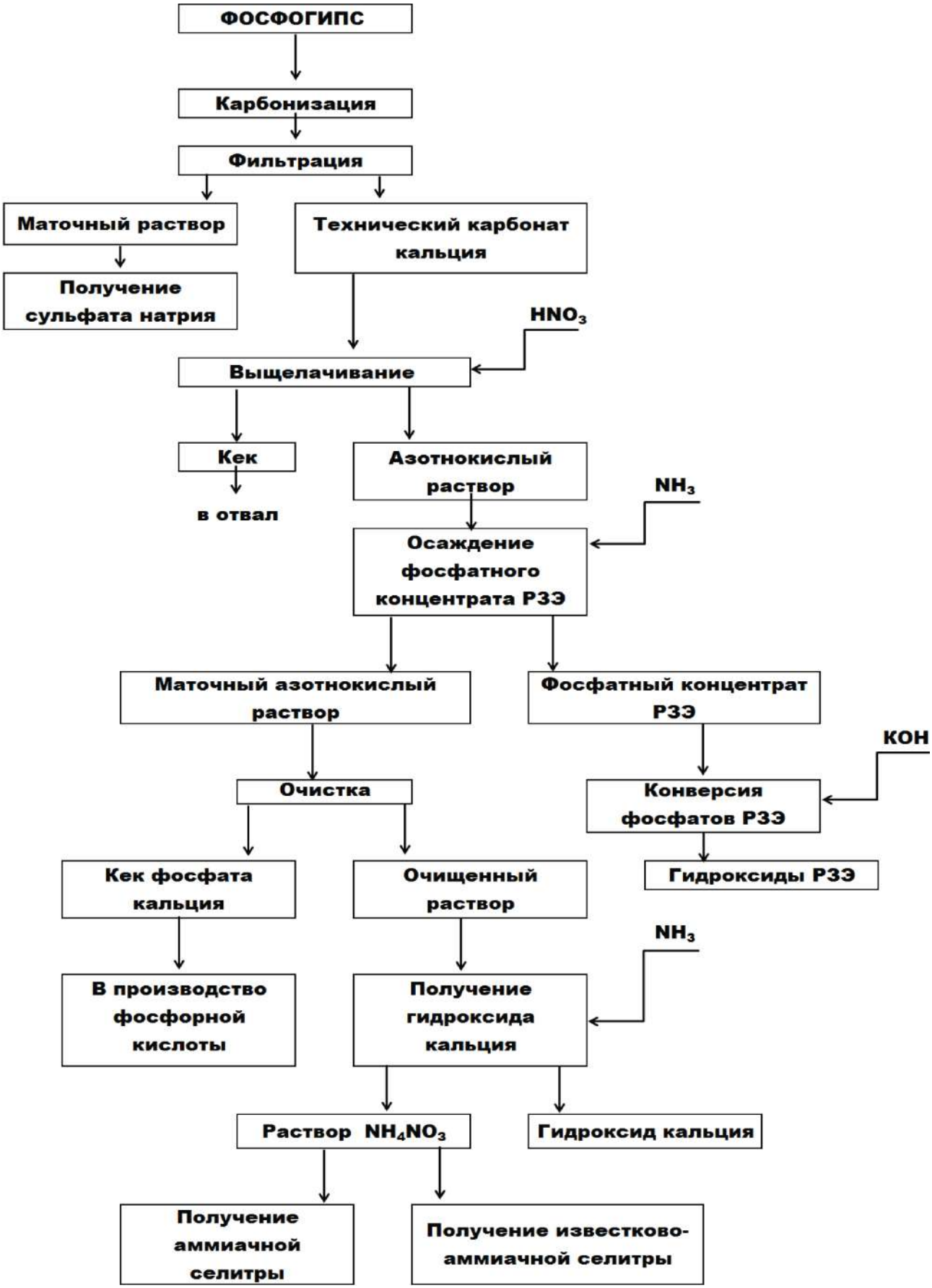


Рис. 1. Технологическая схема переработки фосфогипса

По разработанной технологической схеме переработки фосфогипса, на стадии получения фосфатного концентрата редкоземельных элементов, образуется кислый раствор нитрата кальция, который представляет практический интерес, для получения востребованных продуктов - гидроксида кальция и аммиачной селитры.

Гидроксид кальция используется в различных технологических процессах, в том числе в производствах строительных материалов (стекла, силикатного кирпича), хлорной извести, присадок к маслам, пластичных смазок, резинотехнических изделий, для нейтрализации кислых почв. Гидроксид кальция применяется в стоматологии для дезинфекции корневых каналов зубов, а в пищевой промышленности зарегистрирован в качестве пищевой добавки - эмульгатора Е526. В связи с этим к гидроксиду кальция предъявляется ряд особых требований, как по химическому составу, так и по физико-химическим свойствам. Поэтому одной из целей работы было получение высокодисперсного порошка чистого гидроксида кальция.

Объектом исследований являлся маточный раствор операции выделения фосфатного концентрата редкоземельных элементов, содержащего, г/дм^3: CaO 10,2; Fe_2O_3 0,0039; Al_2O_3 0,614; P_2O_5 8,63; SO_4^{2-} 3,2. Концентрация ΣРЗЭ 0,08 мг/дм^3.

Очистку азотнокислых кальцийсодержащих растворов проводили 25% раствором аммиака при температуре окружающей среды при pH пульпы 4,0-4,5. Влияние продолжительности выкрутки пульпы на степень очистки от соединений фосфора исследовали во временном интервале от 30 до 120 мин.

Следует отметить, что в растворе после фильтрации пульпы, выдержанной в течение 30-60 мин, остается 68-24% фосфора. Однако, через 1-2 ч из фильтрата выделяется осадок белого цвета и раствор очищается от примесей. Следовательно, для коагуляции коллоидных частиц и формирования осадка необходима выкрутка пульпы в течение 1,5-2,0 ч.

Экспериментальные исследования показали влияние скорости перемешивания пульпы на выход осадка. Так, при выдержке пульпы при скорости вращения мешалки 200 об/мин выход осадка составил 99,8%, а при 600 об/мин – 76,4%, то есть высокие обороты мешалки препятствуют агрегации частиц и для полного формирования осадка требуется большая продолжительность выкрутки.

Азотнокислый кальцийсодержащий раствор очищенный введением 25% раствора аммиака до pH 4,2 с выдержкой при перемешивании со скоростью 200 об/мин в течение 2,0 ч, содержал, г/дм^3: CaO 10,0; Fe_2O_3 не обн.; Al_2O_3 0,0001; P_2O_5 0,003; Mg 0,2; Sr 0,3.

По данным рентгенофазового анализа осадок представлен монофазой гидрофосфата кальция, который, несмотря на длительную выдержку пульпы плохо раскристаллизован.

На основании полученных данных определена доля вхождения кальция в образующиеся соединения, %: гидрофосфат кальция 89,6; гипс 5,2; гидроксид кальция 5,2.

Полученный осадок гидрофосфата кальция направляется в цех получения экстракционной фосфорной кислоты. Очищенный раствор представляет собой сложную систему нитрат-аниона с катионами кальция и аммония с примесью катионов алюминия, магния, стронция. Известно, что осаждение металлов в форме гидроксидов используют в гидрометаллургии для коллективного и селективного выделения из растворов.

Химическое осаждение гидроксида кальция проводили с использованием 25% раствора аммиака с pH 13,36 при температуре окружающей среды.

В процессе нейтрализации проводили измерение значений pH раствора, так как от них зависит полнота осаждения гидроксидов металлов. По сведениям [1-3] pH начала осаждения гидроксида кальция 8,4, полное осаждение до концентрации кальция 10^{-6} г-ион/дм^3 – 12,4.

Поскольку приведенные данные относятся к осаждению гидроксида кальция из чистых синтетических растворов, представляло практический интерес определение интервала pH осаждения кальция из исследуемых растворов.

В процессе возрастания содержания свободной щелочи кальций выделяется из раствора в осадок и при pH больше 9,2, концентрация кальция в растворе меньше 1,0 г/дм^3, что удолетворяет требованию к раствору нитрата аммония, подготовленного к выделению аммиачной селитры. При этом степень осаждения кальция более 90%.

Осадок, полученный при pH 9,7 представляет собой монофазу гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Полученный гидроксид кальция содержит, масс. %: $Ca(OH)_2$ 97,8; Al 0,03; Fe не обн.; Mg 0,55; Sr 0,28. Степень осаждения кальция в данных условиях (pH 9,7) составила 98,0%. Насыпной вес гидроксида кальция 200 кг/м^3.

Дисперсность определяли в проходящем свете в иммерсионной среде под микроскопом OLYMPUS при увеличении 200x, 400x с помощью программы Stream BasicR. Установлено, что гидроксид кальция представлен тонкодисперсной бесцветной фазой.

Таким образом, предлагаемый способ получения гидроксида кальция позволяет получить целевой продукт с высокими потребительскими свойствами. Получаемый разработанным способом гидроксид кальция соответствует всем этим требованиям без необходимости дополнительных затрат, связанных с отбором определенных фракций и дополнительной очисткой. И, кроме того, имеет высокие показатели по дисперсности и насыпному весу, что позволяет удолетворить требования потребителя (Стандарт Австрии для приготовления сухих строительных смесей Trsatz

far ONORM B 3324-1: 1990-5) [4]. Выход кальция в конечный продукт 84,2%. Из 1000 т фосфогипса можно получить 328 т гидроксида кальция.

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) – кристаллическое вещество белого цвета, содержащего 35% азота в аммонийной и нитратной формах, которые легко усваиваются растениями.

Различают схемы с получением раствора аммиачной селитры с последующим выпариванием его (многостадийный процесс) и с получением плава (одностадийный или безупарочный процесс). Продукционную аммиачную селитру получали из раствора после осаждения гидроксида кальция, содержащего 18,5% нитрата аммония, с плотностью 1,079, двухстадийным выпариванием раствора.

На первой стадии достигалось концентрирование нитрата аммония, а на второй упаривание до выделения соли в твердом виде. Расчеты показали, что на первой стадии концентрирование необходимо проводить до содержания азотнокислого аммония 45%.

На второй стадии выпарку осуществляли при температуре 80-85^{0}С при слабом перемешивании суспензии для получения однородных по размеру кристаллов аммиачной селитры. Упаривание раствора проводили до концентрации нитрата аммония 70%, после этого суспензию фильтровали, осадок нитрата аммония сушили про 105^{0}С и взвешивали. Маточный раствор с содержанием 7% азотнокислого аммония возвращается на первую стадию выпаривания. Выход готового продукта составил 88,2%.

Проведение выпаривания раствора нитрата аммония в две стадии обусловлено тем, что концентрирование раствора должно проводиться в установках адиабатного испарения, а упаривание с выделением твердой соли - в многоступенчатых выпарных установках.

В зависимости от метода получения и области применения аммиачную селитру выпускают марок А и Б ГОСТ 2-85. Селитра марки А предназначена для применения в различных отраслях промышленности, марки Б – для использования в качестве минерального удобрения в сельском хозяйстве.

Полученная аммиачная селитра содержит основного вещества 98%. Суммарная доля нитритного и аммонийного азота в пересчете 34,5%.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный продукт является монофазой нитрата аммония. Исследования полученной аммиачной селитры на соответствие ГОСТ 2-85 показали, что технические характеристики отвечают марке Б 1 сорта.

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями получения аммиачной селитры является двухстадийное выпаривание раствора. На первой стадии до концентрации нитрата аммония 45%, на второй – до 70%, с последующим отделением и сушкой целевого продукта.

Для получения малослеживающейся и водоустойчивой аммиачной селитры кроме указанных стадий необходима еще стадия приготовления соответствующих добавок.

Эффективным способом предотвращения слеживаемости является получение известково-аммиачной селитры – остывшей смеси расплавленного нитрата аммония с тонко измельченным порошком мела или известняка, так как слеживаемость известково-аммиачной селитры в 2-3 раза меньше, чем аммиачной [5].

При получении известковой аммиачной селитры в качестве карбонатного сырья использовали карбонат кальция, полученный взаимодействием исходного азотнокислого раствора нейтрализации с карбонатом аммония.

Для получения известково-аммиачной селитры 3 л 18,5% раствора нитрата аммония упарили до концентрации 74%. Получили 750 мл раствора с плотностью 1,372, который смешали с 308 г карбоната кальция. Из приготовленной смеси получили окатыши с размером 1-5 мм. Удобрение содержит 26% суммарной массовой доли нитратного и аммонийного азота в пересчете на азот и удовлетворяет требованиям ТУ 2181-001-77381580-2006.

В настоящее время востребованными являются сложные удобрения.

Представляло интерес получение минерального азотно-фосфорного удобрения типа известково-аммиачной селитры с использованием вместо карбоната кальция пыли с импульсной вихревой пылеулавливающей установки (ИВПУ) цеха производства кормовых обесфторенных фосфатов ТОО «Завод минеральных удобрений» г. Тараз состава, масс. %: фосфор 17,18; кальций 15,2; кремний 17,91. В аналогичных условиях получен продукт с содержанием, масс. %: $N_{общ}$ 26,0; P_2O_5 8,7; Ca 5,2. Размер частиц 1-6 мм.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения, наряду с кондиционным концентратом РЗЭ, ряда востребованных продуктов (сульфат натрия, гидроксид кальция, аммиачная селитра, известково-аммиачная селитра) при комплексной переработке фосфогипса.

Список литературы

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. - 584 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. - 288 с.
3. Пат. 2414425 RU. Способ получения карбоната кальция высокой чистоты. Факеев А.А., Вендило А.Г.: опубл. 01.07.2009.
4. Пат. 2225358 RU. Способ получения гидроксида кальция /Титов В.М., Воронин А.В., Шатов А.А., Сергеев В.Н. и др.; опубл. 10.03.2004.
5. Технология аммиачной селитры / под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 310 с.

ИНФИЛЬТРАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПИРИТНОГО МАССИВА В ПРИСУТСТВИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.М. Жижаев, А.Г. Михайлов

Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН» обособленное подразделение Институт химии и химической технологии, Красноярск, Россия
zhyzhaev@icct.ru

Обнаружена и исследована инфильтрация РЗМ по трещинам на поверхность сульфидного массива в присутствии щавелевой кислоты. Формируются крупные (до 100 мкм) кристаллы оксалатов церия, неодима и лантана. Фосфора и тория, характерного для исходных монацитовых включений, в новообразованных кристаллах не обнаружено. Многократная перекристаллизация в условиях повышенной влажности формирует смешанные агрегаты с проросшими из рыхлой массы сульфатов железа игольчатыми кристаллами оксалатов РЗМ. Обнаруженный эффект миграции редкоземельных элементов позволяет разработать технические решения для извлечения редкоземельных компонентов из бедных и забалансовых руд, основанные на выщелачивании в пористом массиве с последующей инфильтрацией и концентрацией на испарительном геохимическом барьере.

Ключевые слова: *инфильтрация редкоземельных металлов; пиритный массив; щавелевая кислота; оксалаты РЗМ; миграция редкоземельных элементов; выщелачивание; испарительный геохимический барьер; извлечение из бедных руд*

INFILTRATION OF RARE-EARTH METALS FROM A PYRITE MASSIF IN THE PRESENCE OF OXALIC ACID

A.M. Zhizhaev, A.G. Mikhailov

Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,” Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia
zhyzhaev@icct.ru

The infiltration of REE by cracks onto the surface of a sulfide massif in the presence of oxalic acid was detected and investigated. Large crystals of cerium, neodymium, and lanthanum oxalates (up to 100 microns) are formed in the erosion products. Phosphorus and thorium, characteristic of the initial monazite inclusions, were not found in the newly formed crystals. Repeated recrystallization in conditions of high humidity forms mixed aggregates with needle-like crystals of REE oxalates sprouted from a loose mass of iron (II) sulfates. The discovered effect of migration of rare earth elements makes it possible to develop technical solutions for the extraction of rare earth components from poor and

off-balance ores based on leaching in a porous massif followed by infiltration and concentration on an evaporative geochemical barrier.

Keywords: *infiltration of rare earth metals; pyrite massif; oxalic acid; REE oxalates; migration of rare earth elements; leaching; evaporative geochemical barrier; extraction from low-grade ores*

Введение

Высокие темпы увеличения мировой потребности в редкоземельных металлах [1], являющихся основой развития практически всех наукоемких технологий, вынуждает искать новые нетрадиционные или вторичные источники редкоземельного сырья [2,3]. Редкометальная минерализация достаточно широко распространена в гипергенных породах. Включения монацитов встречается в большинстве рудных и вмещающих массивов месторождений Сибири. Однако, вовлечение в переработку такого сырья представляется нецелесообразным в связи с низким общим содержанием редкоземельных элементов и высокой рассеянностью.

Работа была проведена в рамках исследования механизма выветривания сульфидных материалов. Взаимодействие сульфидных минералов при хранении в различных условиях (в местах залегания руд, хвостоотвалах обогатительных фабрик) с кислородом и влагой воздуха может привести к частичному преобразованию сульфидного массива и перераспределению полезных компонентов. Присутствие различных реагентов (кислот, окислителей, комплексообразователей) существенным образом влияет на скорость окисления. При исследовании на полированный шлиф сульфидного компактного образца наносили каплю 5% раствора реагента (в данном случае – щавелевой кислоты). Хранение проводили в эксикаторе над слоем воды для создания повышенной влажности во избежание пересыхания водных растворов. Еженедельно образец высушивали без нагревания и подвергали исследованиям на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) для обнаружения вторичного минералообразования и следов выветривания. После исследований на то же место наносилась дополнительно капля реагента с повторением цикла.

Исходный образец представлен практически чистым пиритом с включениями зерен циркона (20-30 мкм) и является типичным пиритом вторичной генерации с большим количеством взаимосвязанных тонкодисперсных пор Пористый массив пронизан прожилками породообразующих минералов (алюмосиликаты калия и кальция, зацементировавшие трещины в пирите) (рис.1а) со спорадическими включениями циркона и пластинчатыми включениями рутила (рис.1г). Важным для последующих результатов оказалось наличие редкометальной минерализации. В порах и по прожилкам присутствуют монациты с высоким содержанием тория (до 7% локально) (рис.1б,г-д).

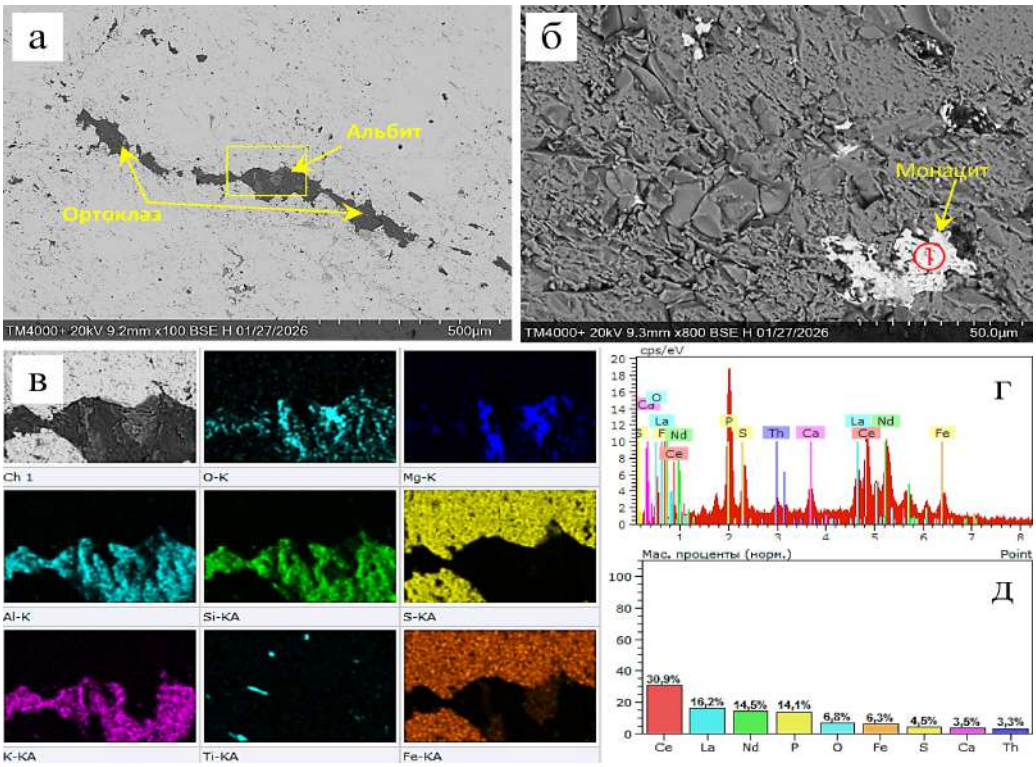


Рис. 1. СЭМ аншлифа исходного пиритного образца. **а** – алюмосиликаты калия зацементировавшие трещину в пирите; **б** – включения монацита в порах пирита; **в** – карта распределения элементов по области, выделенной рамкой на рис.1а; **г**,**д** – спектр и гистограмма содержания элементов по области 1, отмеченной на рис.1б.

Следы разложения после нанесения раствора проявляются уже после первой недели хранения. При этом растворы расползаются по порам и часто выходят на поверхность на удалении от точки нанесения. Продукты эрозии представлены растворимыми сульфатами железа (II), формирующими пятна из ажурной сетки перистых моноклинных кристаллов на поверхности пирита (рис.2а). Одновременно образуются расплывшиеся рыхлые кристаллы (20-30 мкм) тетрагидрата с формой близкой к кубической (рис.2б). Присутствие щавелевой кислоты блокирует окисление Fe^{2+} и, соответственно, последующий гидролиз Fe^{3+} с выпадением малорастворимых оксисульфатов железа и лимонитов. Вторичные продукты остаются подвижными в условиях высокой влажности. Присутствуют также мелкие (микронные) спаренные глобулы гипса. На поверхности сульфатных корок обнаружены множественные крупные (до 100´10 мкм) хорошо ограненные кристаллы (рис.2б-г), сложенные соединениями церия, неодима и лантана (рис.2д,е). Кристаллы приурочены к трещинам в пирите (рис.2в,г),что говорит об их инфильтрации из глубины массива. Капиллярное и осмотическое давление обеспечивает транспорт продуктивных растворов на поверхность. Однако природа мобилизующего агента неясна. Оксалаты широко используются в технологиях производства РЗМ именно для осаждения из растворов [2,3]. Возможно, играет роль склонность щавелевой

кислоты к образованию хелатных комплексов с трехвалентными катионами [1]. Следует отметить полное отсутствие в составе кристаллов фосфора и серы, также тория (рис.2д,е). Скорее всего, кристаллы образованы именно оксалатами РЗМ.

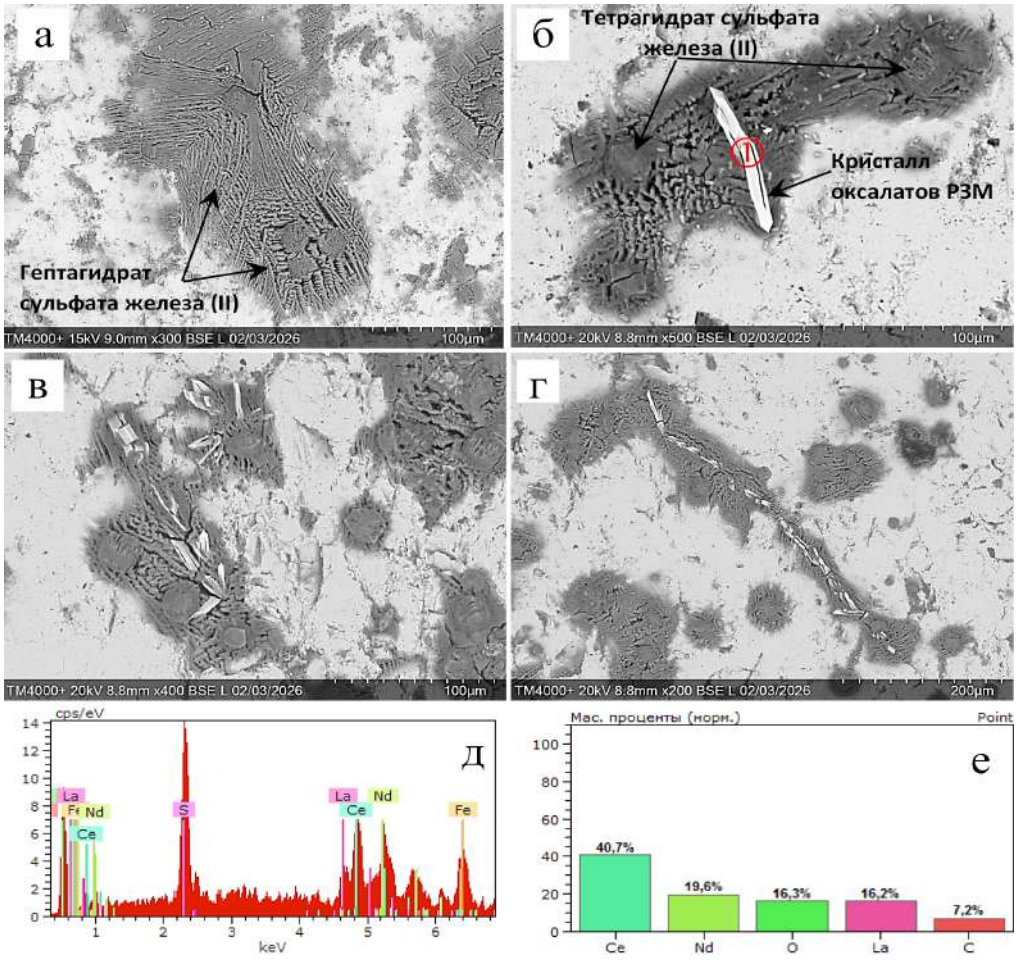


Рис. 2. СЭМ вторичного минералообразования на пирите под действием щавелевой кислоты. **а** – ажурная сетка сульфатов железа (II); **б** – кристалл оксалатов РЗМ на сульфатах железа (II); **в**,**г** – гроздья кристаллов РЗМ приуроченные к трещинам в пирите; **д**,**е** – спектр и гистограмма содержания элементов по области 1, отмеченной на рис.1б.

При дальнейшем хранении в условиях повышенной влажности происходит перекристаллизация водорастворимых соединений (скорее всего выветривание гидратов) (рис. 3). Сульфаты железа (II) формируют грубограненные, размытые, рыхлые, кубические кристаллы с многочисленными просечками и нарушениями сплошности (рис. 3а). Редкоземельные минералы (оксалаты) в результате перекристаллизации образуют мелкие (5-10 мкм) игольчатые сдвоенные кристаллы, прорастая из глубины сульфатных параморфоз (рис.3а), или формируют свободные от сульфатной матрицы двойники (3-5 мкм) (рис.3б). Крупные кристаллы первичной минерализации подвергаются видимой эрозии и разрушению с образованием множества мелких двойников вокруг. В данных условиях оксалаты сохраняют достаточную подвижность для миграции и перекристаллизации.

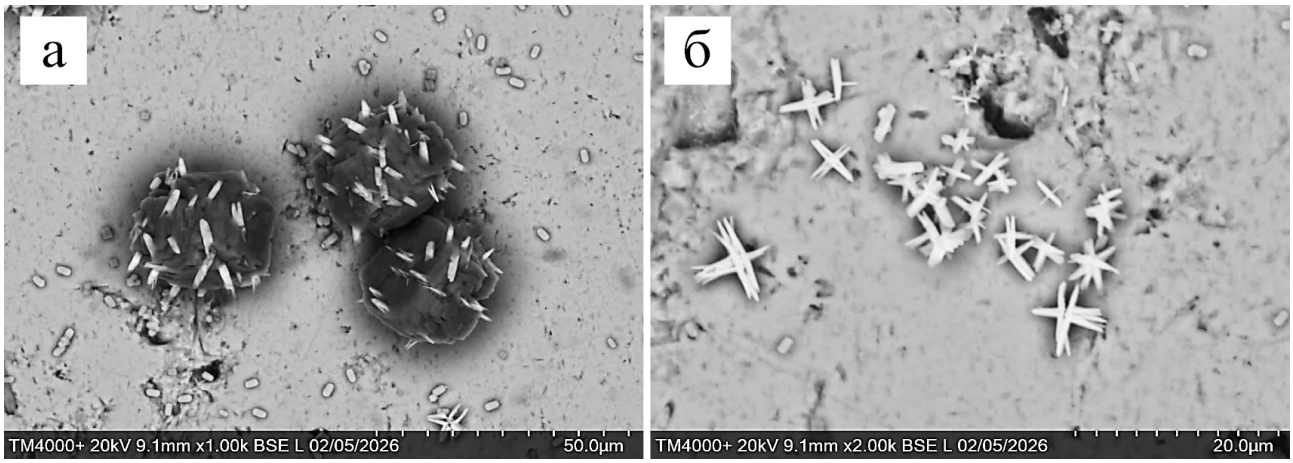


Рис. 3. СЭМ перекристаллизованных новообразований на поверхности пирита под действием щавелевой кислоты. **а** – проросшие в сульфате железа игольчатые оксалаты РЗМ; **б** – игольчатые двойники оксалатов РЗМ.

Таким образом, обнаруженный эффект достаточно быстрого разложения монацитов и избирательной миграции редкоземельных элементов на поверхность сульфидного массива дает возможность предложить ряд технических решений для извлечения редкоземельных компонентов из бедных и забалансовых руд. Например, реагентное выщелачивание в сульфидном массиве с последующим капиллярным подъемом и концентрацией на испарительном барьере. При этом фосфор и, что существенно, торий, требующий дополнительных мер безопасности при разработке, остаются в глубине массива. Кальций выделяется в основном в гипсе. Скорость и полнота инфильтрации РЗМ, методы сепарации концентрата требуют проведения дополнительных исследований.

Финансирование. Работа выполняется в рамках в рамках базового проекта FWES-2026-0004

Список литературы

1. Akshay K.S.C., Santosh K., Sudip M. A study on speciation and enrichment of rare earth elements (REE) by sequential extraction from a potential coal fly ash resource and its role in REE extractability. Hydrometallurgy. 2024; 224:106256.
2. Петухов О.Ф., Рузиев Б.Т., Шарафутдинов У.З. Извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана. ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2021(1): 58–67.
3. Золотухина Н.А., Белоусова К.О., Винидиктова Ю.А., Баранцев Д.А. Влияние pH на извлечение редкоземельного концентрата из отходов углеобогащения АО ЦОФ «Березовская». Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025(6): 37–49.

РАЗДЕЛ V

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

MINERAL PROCESSING

О НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПРИРОДНОГО ВАЛЛЕРИИТА

Р.В. Борисов[1,2], М.Н. Лихацкий[1], О.Н. Суворова[1], А.Г. Михайлов[1,2], А.М. Жижаев[1], А.А. Карачаров[1], Д.В. Карпов[1], Н.П. Даций[1], Е.А. Бурдакова[2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,
Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
borisov.rv@icct.krasn.ru

Исследованы поверхностные характеристики и флотационная активность природного валлериита Норильского месторождения. Методами РФА, СЭМ-РСМА и РФЭС установлено, что образцы существенно различаются по фазовому составу и поверхностным концентрациям меди и кремния, а спектры Fe 2p отражают сосуществование сульфидных и гидроксидных форм железа. Электрохимические и электрокинетические измерения выявили зависимость окислительных процессов и знака дзета-потенциала от pH среды, степени изоморфного замещения и дефицита меди в кристаллической решётке. Показано, что добавление в пульпу серной кислоты (до pH 4) повышает флотируемость валлериита, что обусловлено разрушением пассивирующих гидроксидных слоев. Извлечение меди составило 57,8 % против 10,2 % при pH 8.

***Ключевые слова**: валлериит; Норильское месторождение; поверхностные характеристики; РФЭС; дзета-потенциал; циклическая вольтамперометрия; флотация; подкисление пульпы*

SOME CHARACTERISTICS OF NATURAL VALLERIITE

R.V. Borisov[1,2], M.N. Likhatski[1], O.N. Suvorova[1], A.G. Mikhailov[1,2], A.M. Zhizhaev[1], A.A. Karacharov[1], D.V. Karpov[1], N.P. Datsiy[1], E.A. Burdakova[2]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
borisov.rv@icct.krasn.ru

The surface characteristics and flotation activity of natural valleriite from the Norilsk deposit have been investigated. Using XRD, SEM-EDS, and XPS, it was established that the samples differ significantly in phase composition and surface concentrations of copper and silicon, while the Fe 2p spectra reflect the coexistence of sulfide and hydroxide forms of iron. Electrochemical and electrokinetic measurements revealed the dependence of oxidative processes and the sign of the zeta potential on the pH of the medium, the degree of isomorphic substitution, and the copper deficiency in the crystal

lattice. It is shown that the addition of sulfuric acid to the pulp (up to pH 4) increases the floatability of valleriite, which is due to the destruction of passivating hydroxide layers. Copper recovery was 57.8% compared to 10.2% at pH 8.

***Keywords**: valleriite; Norilsk deposit; surface characteristics; XPS; zeta potential; cyclic voltammetry; flotation; pulp acidification*

Введение

Валлериит классифицируется как слоистый минерал, кристаллическая структура которого образована чередующимися сульфидными (Cu–Fe) и бруситоподобными гидроксидными слоями, в которых наблюдается частичное изоморфное замещение катионов Mg ионами Al и Fe [1–3]. Физико-химические параметры минерала характеризуются высокой вариабельностью, определяемой отклонениями от идеальной стехиометрии. В пределах Западно-Сибирского региона валлериит преимущественно локализован в Норильском и Кингашском месторождениях. Несмотря на экономическую перспективность валлериитсодержащих руд (присутствие Cu, Ni и благородных металлов), их промышленное освоение ограничено из-за технологических сложностей селективной сепарации [4–7]. Детальное исследование физико-химических свойств, включая закономерности генезиса и поверхностных реакций, приобретает критическое значение для разработки эффективных схем обогащения.

Цель работы – комплексная характеристика физико-химических параметров образцов природного валлериита Норильской группы месторождений и оценка его флотационной активности при кислотной обработке.

Объекты и методы исследования

Были подготовлены и исследованы две пробы природного валлериита Норильской группы месторождений.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Локальный элементный состав и морфологию изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ-РСМА). Поверхностный элементный состав и химическое состояние элементов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Электрокинетические свойства оценивали по величине дзета-потенциала, а электрохимическое поведение изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в модельном электролите (0,1 М HCl). Флотационные тесты проводили с использованием бутилового ксантогената калия (100 г/т) в качестве собирателя.

Результаты и обсуждение

Фазовый состав и морфология.

РФА показал, что образец №1 состоит из ферроваллериита (34%), ферроточилинита (23%), брусита (18%) и примесных сульфидов. Образец №2 представлен преимущественно валлериитом (37%) и лизардитом (55%).

СЭМ-РСМА выявил, что образец №1 является трёхфазным агрегатом с пренебрежимо низким содержанием кремния и гетерогенным распределением меди (0–7 ат.%). В образце №2 зафиксированы срастания валлериита с лизардитом, при этом поверхностные концентрации Si и Cu достигают 16 и 15 ат.% соответственно. Данные РФЭС удовлетворительно коррелируют с результатами микроанализа. Спектры Fe 2p характеризуются наложением сигналов от нескольких химических форм железа, что позволило количественно оценить относительный вклад Fe, координированного в гидроксидных и сульфидных анионных окружениях.

Электрокинетический потенциал и электрохимия.

Измерения дзета-потенциала (фракция -125+40 мкм, pH 3,5–11) выявили отрицательные значения при pH > 7 (от -10 до -25 мВ). В слабокислой и нейтральной областях (pH 4–7) потенциал образца №2 близок к нулю (-3…0 мВ), тогда как для образца №1 наблюдается незначительный положительный сдвиг (-2…+5 мВ), что свидетельствует о различиях в протонно-обменной активности поверхностных центров.

Вольтамперограмма образца №1 содержит ряд анодно-катодных пиков, отличающихся от литературных данных для синтетических аналогов, что обусловлено дефицитом меди и преобладанием гидроксидных форм Fe. Для образца №2 при анодном сканировании регистрируется окислительный пик при +0,35 В (окисление Cu-обогащённых поверхностных слоев), а при потенциалах порядка +0,9 В наблюдается стадия глубокого электрохимического разрушения сульфидных слоёв с переходом в раствор ионов Cu^{2+} и Fe^{3+}.

Флотационная активность.

Присутствие бруситоподобных гидроксидных слоев на поверхности валлериита оказывает сильное пассивирующее действие, препятствуя взаимодействию сульфидных центров с собирателем. Тестирование флотационных свойств показало, что добавление серной кислоты в пульпу до pH 4 способствует химическому разрушению поверхностных гидроксидных слоев и экспонированию активных сульфидных участков поверхности. В результате извлечение меди в концентрат возросло с 10,2 % (при естественном/щелочном pH 8) до 57,8 % (при pH 4).

Выводы

Методами РФА, СЭМ-РСМА и РФЭС доказана существенная гетерогенность природного валлериита Норильского месторождения: образцы различаются по фазовому составу, степени изоморфного замещения и поверхностным концентрациям Cu и Si. Электрохимическое поведение минерала жестко детерминировано дефицитом меди в кристаллической решетке и наличием пассивирующих гидроксидных форм железа. Установлено, что подкисление флотационной пульпы до pH 4 эффективно разрушает гидроксидные слои на поверхности валлериита, что приводит к многократному росту извлечения меди (с 10,2 до 57,8 %) по сравнению с флотацией при pH 8.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2026-0004).

Список литературы

1. Chamberlain J.A., Delabio R.N. Mackinawite and valleriite in the Muskox intrusion. American Mineralogist. 1965;50:682–695.
2. Organova N.I. Crystallochemistry of modulated and incommensurate structures in minerals. International Geology Review. 1986;28:802–814.
3. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review. Materials. 2023;16(19):6381.
4. Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона (север Центральной Сибири). СПб.: Наука, 2002. 822 с.
5. Mikhlin Y., Romanchenko A., Vorobyev S., Karasev S., Volochaev M., Kamenskiy E., Burdakova E. Ultrafine particles in ground sulfide ores: A comparison of four Cu-Ni ores from Siberia, Russia. Ore Geology Reviews. 2017;81:1–9.
6. Laptev Yu. V., Shevchenko V. S., Urakaev F. Kh. Sulphidation of valleriite in SO_2 solutions. Hydrometallurgy. 2009;98:201–205.
7. Хашковская Т.Н., Брянская А.А., Пелипенко Я.М. Редкие и второстепенные минералы сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла и их влияние на показатели обогащения. Цветные металлы. 2024;(10):19–26.
8. Jiang X., Xu S. H., Gao Z. Y. Physicochemical properties and beneficiation challenges of valleriite: A review. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2026;33:369–381.
9. Mikhlin Y., Likhatski M., Romanchenko A. et al. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2022;15:303–313.
10. Likhatski M. N., Borisov R. V., Flerko M. Yu., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich E. V., Karacharov A. A., Zhizhaev A. M. Some electrochemical reactivity features of a series of synthetic valleriites modified with Ni. Part II: cyclic voltammetry investigation in acid media. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2024;17:607–617.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ ВИЗУАЛЬНЫЙ МОНИТОРИНГ МПСИ (МЕЛЬНИЦА ПОЛУСАМОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ): СОСТОЯНИЕ ФУТИРОВКИ, ДИНАМИКА ЗАГРУЗКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

А.В. Морозов[1,2]*

[1]Общество с ограниченной ответственностью
«Промышленная Автоматизация», Красноярск, Россия
[2]ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
mav@npppa.ru

Рассмотрена концепция интеллектуального визуального мониторинга мельницы полусамоизмельчения (МПСИ), в которой видеоканал используется не только для наблюдения, но и как источник количественных переменных технологического процесса. На основании публикаций, промышленных решений и патентов выделены существующие подходы к контролю загрузки и футеровки: MillSense, MillMapper, вибрационный мониторинг ABB, MillWatch Camera Unit и системы прямого визуального контроля. Показано, что научно-практический резерв связан с фазово-синхронизированным получением изображений, автоматическим определением положения toe и shoulder, реконструкцией зоны ударного воздействия, совмещением видеопризнаков с данными АСУТП и историей износа футеровки. Сформирована программа НИОКР, предусматривающая разработку защищённого видеомодуля со стороны загрузки, алгоритмов компьютерного зрения, режима инспекции при останове/замедлении, многомодального набора данных полного жизненного цикла футеровки и модели поддержки решений оператора.

Ключевые слова: *МПСИ; SAG mill; футеровка; машинное зрение; toe; shoulder; компьютерное зрение; АСУТП; DEM; прогнозирование износа*

INTELLIGENT VISUAL MONITORING OF A SEMI-AUTOGENOUS GRINDER (SAG MILL): LINER CONDITION, FEED DYNAMICS, AND GRINDING EFFICIENCY

A.V. Morozov[1,2]*

[1]Industrial Automation LLC, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
mav@npppa.ru

A concept of intelligent visual monitoring for a semi-autogenous grinding (SAG) mill is considered, in which the video channel is treated not merely as surveillance but as a source of quantitative process variables. Published studies, industrial products and patents are reviewed, including Mill-

Sense, MillMapper, ABB vibration-based liner monitoring, MillWatch Camera Unit and direct visual monitoring systems. The proposed R&D focus is phase-synchronized imaging, automatic estimation of charge toe and shoulder, reconstruction of impact zones, fusion of visual features with APCS data and liner wear history, inspection during stop/inching, and lifecycle datasets for predictive models and operator advisory functions. The paper defines a practical industrial research program and validation logic while explicitly separating already demonstrated technologies from the proposed developments.

Keywords: *MPSI; SAG mill; lining; machine vision; toe; shoulder; computer vision; automated control system; DEM; wear prediction*

Введение

Мельница полусамоизмельчения является объектом с выраженной внутренней динамикой: эффективность разрушения руды и нагрузка на футеровку зависят не только от мощности привода, расхода питания и воды, но и от положения свободной поверхности загрузки, зон отрыва и падения, траекторий шаров и кусков руды, а также от текущей геометрии лифтеров. Современный обзор систем контроля футеровки мельниц самоизмельчения и полусамоизмельчения (МС/МПСИ) подчёркивает, что периодическое лазерное сканирование широко применяется для оценки износа, однако с точки зрения экономики и управления предпочтителен мониторинг состояния без остановки; среди информативных признаков отдельно выделяются вибрация оболочки, углы плеча загрузки (shoulder) и носка загрузки (toe) [1].

Практическая значимость геометрии футеровки подтверждается промышленными исследованиями. В работе M. Maleki-Moghaddam и соавт. при увеличении угла рабочей грани лифтера с 7° до 30° для 30%-го заполнения расстояние между расчётной точкой удара и toe уменьшилось с 40,1° до 11,2°. В исследуемом производственном кейсе изменение профиля футеровки с последующим переходом от AG(МС) к SAG(МПСИ)-режиму сопровождалось ростом производительности с 419 до 548 т/ч и уменьшением размера продукта с 516 до 496 мкм [2]. Эти результаты не являются универсальным прогнозом эффекта для другой мельницы, но демонстрируют принципиальную связь «геометрия футеровки – траектория загрузки – технологический результат».

DEM-моделирование (Discrete Element Method; МДЭ метод дискретных элементов) также показывает связь зоны toe с износом. В работе L. Xu, K. Luo и Y. Zhao установлено, что скорость вращения и форма лифтеров существенно влияют на распределение износа, а интенсивные столкновения частиц с футеровкой при ускорении в районе toe являются основной причиной тяжёлого износа в рассмотренной модели [3]. В 2026 г. T. Yin и соавт. объединили DEM и интерпретируемое машинное обучение: из четырёх моделей наилучший результат показала MLP (Multilayer Perceptron - многослойный перцептрон), а SHAP-анализ (SHapley

Additive exPlanations - метод интерпретации) определил угол рабочей грани лифтера как наиболее значимый геометрический фактор с относительной важностью 48,1% в их вычислительном наборе данных [4]. Следовательно, задача наблюдения и количественного описания динамики загрузки имеет прямое отношение как к ресурсу футеровки, так и к оптимизации измельчения.

Существующие технологии и незакрытый информационный разрыв

Промышленность уже располагает несколькими классами решений. Metso MillSense выполняет онлайн-анализ загрузки и измеряет toe с помощью беспроводного датчика на болте футеровки; совместно с SmartEar используются акустические, вибрационные и силовые данные [5]. MillMapper, напротив, ориентирован на подробное состояние футеровки при инспекционном останове: производитель указывает более 40 млн точек толщины за одно сканирование и продолжительность сканирования от 15 минут [6]. ABB и Bern University of Applied Sciences продемонстрировали косвенное определение состояния футеровки по ускорениям: на лабораторной модели исследовались толщины 2–17 мм и загрузки 1–4 кг при частоте дискретизации 970 Гц; точность классификации лабораторных данных была близка к 98%, а на полевых данных адаптированная нейронная сеть достигла 82,9% [7].

Таблица 1.

Сопоставление существующих подходов к контролю МПСИ

Решение	Основной измеряемый признак	Режим	Ограничение относительно предлагаемой задачи
MillSense [5]	toe, параметры загрузки	online	точечный/косвенный датчик; нет пространственного видеополя
MillMapper [6]	3D-геометрия и износ футеровки	останов	очень детальное состояние футеровки, но не динамика рабочей загрузки
ABB + ML [7]	износ и toe/shoulder по вибрации	online	косвенный сигнал; требуется идентификация по конкретному объекту
MillWatch MCU [8]	живое изображение внутреннего пространства	online / останов	камера даёт наблюдение; авторы отмечали необходимость улучшать изображение toe при полной скорости/полной загрузке
Прямой визуальный контроль, патенты [9–11]	изображение, геометрия, датчики	online / останов	широкий уровень техники: новизна не может сводиться к «камере в мельнице»

Прямое наблюдение работающей SAG-мельницы также не является новой идеей. В 2014 г. MillWatch Camera Unit была установлена на 38-футовой SAG-мельнице Canadian Malartic, а публикация 2015 г. показывает изображение toe при работе примерно на 7,5 об/мин. При этом сами авторы отмечали необходимость дальнейшего улучшения программного обеспечения и настроек камеры для более чёткого отображения toe при полной скорости и полной загрузке [8]. Патентное поле существенно шире: US9849460B2 описывает прямой визуальный мониторинг из зоны загрузки с цифровой камерой, тепловизором, лазерным сканером, подсветкой,

термопарой и акселерометром [9]; US10412275B2 защищает конкретную конструкцию камеры и освещения на загрузочной течке с защитными окнами, жидкостной очисткой и подвижным визором [10]; заявка WO2025054745A1 (2025) развивает мониторинг со стороны разгрузки с подвижным носителем камер/датчиков [11]. Поэтому перспективная НИОКР должна быть направлена не на сам факт размещения камеры, а на новый измерительный процесс и новые алгоритмы.

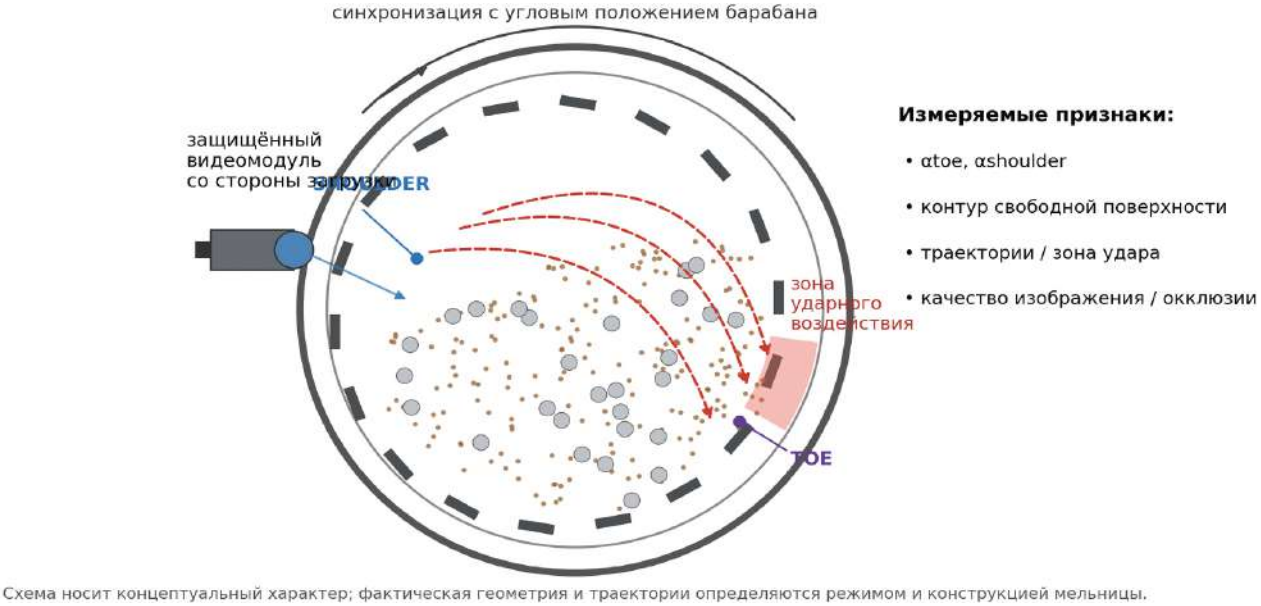


Рис. 1. Концепция визуального измерительного канала со стороны загрузки МПСИ

Предлагаемая концепция и программа НИОКР

Как показано на рис. 1, предлагается рассматривать видеомодуль не как CCTV, а как первичный измерительный канал. В рабочем режиме из последовательности кадров должны формироваться количественные признаки: углы toe и shoulder, контур свободной поверхности загрузки, локализация зон отрыва и ударного взаимодействия, показатели характера движения и достоверность измерения. Ключевое отличие исследовательской постановки – синхронизация каждого кадра с угловым положением барабана и единым временем и трендами АСУТП. Это позволяет сопоставлять изображение с RPM, мощностью, расходом руды и воды, плотностью, массой/давлением загрузки и, при наличии, F80/P80.

Первая разработка – защищённый оптический модуль со стороны загрузки. Он должен обеспечивать промышленную стойкость, очистку окна, управляемую подсветку и диагностику качества изображения. Конкретная механическая конструкция должна проектироваться только после анализа ближайших патентов [9–11] и проверки патентной чистоты предлагаемого решения, чтобы не воспроизводить защищённые сочетания признаков. Отдельным направлением целесообразно исследовать импульсную подсветку и короткую экспозицию для

уменьшения динамического размытия изображения и повышения контраста движущейся загрузки.

Вторая разработка – фазово-синхронизированный захват. Для каждого кадра должна сохраняться фаза вращения барабана. Набор кадров, полученных при близкой фазе на нескольких последовательных оборотах, позволяет отбраковывать кадры с брызгами, пылью и перекрытиями и статистически реконструировать устойчивый контур загрузки. Такой подход особенно важен с учётом ограничения, прямо отмеченного разработчиками MillWatch: ухудшение детализации toe при полной нагрузке [8].

Третья разработка – алгоритмы компьютерного зрения. На первом этапе требуется не «нейросеть вообще», а метрологически проверяемый конвейер: калибровка камеры; сегментация области загрузки; определение toe/shoulder; оценка доверительного интервала; сопоставление с ручной экспертной разметкой; затем – optical flow/track-based анализ траекторий и выделение зоны ударного воздействия. Алгоритмы должны сравниваться не только между собой, но и с независимыми измерительными каналами (вибрация, акустика, данные привода), поскольку промышленная среда создаёт окклюзии и загрязнение оптики.

Четвёртая разработка – режим INSPECTION при останове или при медленном проворачивании барабана. В этом режиме тот же оптический тракт должен использоваться для идентификации рядов и элементов футеровки, фиксации трещин/сколов и восстановления геометрии лифтеров. Эталоном для валидации должны служить лазерное/3D-сканирование либо физические измерения. Тем самым динамические данные online связываются с фактической геометрией футеровки, а зона удара может быть отнесена не к абстрактному сектору барабана, а к конкретным элементам футеровки.

Пятая разработка – мультимодальная модель «футеровка – динамика загрузки – процесс». Для этого необходимо создать синхронизированный dataset за жизненный цикл одного комплекта футеровки: новая футеровка, несколько промежуточных стадий и состояние перед заменой. На каждой стадии должны быть сопоставлены геометрия лифтеров, toe/shoulder, признаки зоны удара, RPM, Мощность, Загрузка, Вода, характеристики руды и показатели продукта. DEM целесообразно использовать не вместо измерений, а как модель, калибруемую по наблюдаемым траекториям; необходимость экспериментально валидируемых моделей подчёркивалась в работах по развитию моделирование процессов измельчения [12]. Для интерпретации влияющих факторов перспективно применять SHAP-подход, как в работе 2026 г. по прогнозу износа [4].

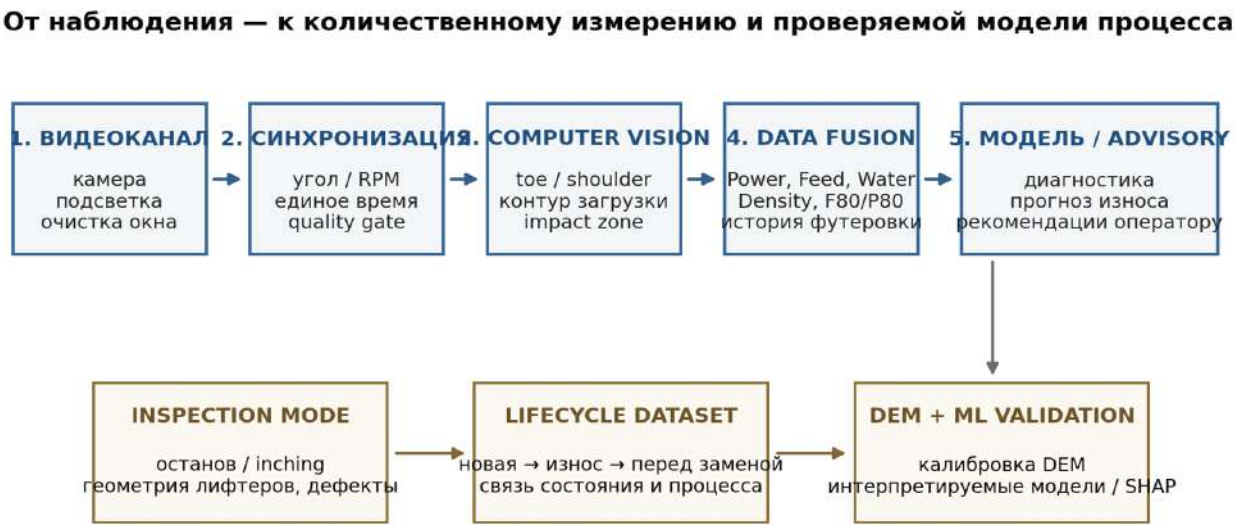


Рис. 2. Архитектура НИОКР: от видеоканала к модели и рекомендациям для АСУТП

Проверяемая научная гипотеза и критерии промышленной валидации

Рабочая гипотеза состоит в том, что фазово-согласованные визуальные признаки движения загрузки содержат воспроизводимую информацию о состоянии технологического режима и, совместно с геометрией футеровки и данными АСУТП, позволяют повысить достоверность диагностики и прогнозирования по сравнению с использованием одного косвенного сигнала. Проверка гипотезы должна быть построена последовательно: (1) доказать устойчивость изображения; (2) определить погрешность toe/shoulder относительно экспертной разметки или независимого метода; (3) подтвердить повторяемость признаков при одинаковых режимах; (4) показать статистически значимую связь признаков с изменением RPM/Feed/Water в разрешённых технологических пределах; (5) проверить способность модели различать стадии износа и прогнозировать тренд на отложенном временном интервале; (6) только после этого переходить к рекомендациям оператору по оптимизации режима работы мельницы.

На первом промышленном этапе целесообразно работать в режиме наблюдения без воздействия на управление. Автоматическая оптимизация задания скорости или питания должна рассматриваться как последующая задача после накопления данных и доказательства причинно-следственных связей. Такой порядок снижает технологический риск и одновременно формирует доказательную базу для исследования, патентования методов измерения и последующей коммерциализации системы.

Заключение

Уровень техники показывает, что отдельные элементы задачи уже решены: online-оценка toe по датчику, высокоточное 3D-картирование футеровки при останове, вибрационная диагностика износа и прямое видео из работающей SAG-мельницы [5–11]. Поэтому конкурентоспособная российская разработка

должна переходить от «камеры внутри мельницы» к системе количественного, фазово-синхронизированного измерения и объединения данных. Приоритетными работами являются: промышленный оптический узел после патентного FTO; синхронизация видео с углом барабана; алгоритмы toe/shoulder и зоны воздействия; инспекционная реконструкция геометрии футеровки; lifecycle dataset; калибровка DEM по фактическому видео; интерпретируемая модель износа и advisory-модуль для АСУТП. Именно такая последовательность создаёт одновременно научный результат, проверяемый промышленный НИОКР и основу для дальнейшего патентования.

Список литературы

1. Li Z., Chen L., Aldrich C., Zanin M., Asamoah R. A review of the AG/SAG mill liner health monitoring systems. Minerals Engineering. 2026;235:109832. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109832.
2. Maleki-Moghaddam M., Yahyaei M., Banisi S. A method to predict shape and trajectory of charge in industrial mills. Minerals Engineering. 2013;46–47:157–166. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.013.
3. Xu L., Luo K., Zhao Y. Numerical prediction of wear in SAG mills based on DEM simulations. Powder Technology. 2018;329:353–363. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.004.
4. Yin T., Liu Y., Han H., Shi P., Xiong G. Prediction of SAG mill liner wear and geometry optimization using interpretable machine learning. Minerals Engineering. 2026;235:109793. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109793.
5. Metso. MillSense™. URL: https://www.metso.com/portfolio/millsense/ (дата обращения: 05.09.2026).
6. Metso. MillMapper™ liner wear monitoring. URL: https://www.metso.com/portfolio/millmapper-liner-wear-monitoring/ (дата обращения: 05.09.2026).
7. Nadipuram V., Jordi M., Fuerst A. Machine learning solves grinding mill liner monitoring. ABB Review. 2019;(3):46–51. URL: https://new.abb.com/news/detail/32597/machine-learning-solves-grinding-mill-liner-monitoring (дата обращения: 05.09.2026).
8. Kingdon G., Coker R.A. The eyes have it: improving mill availability through visual technology. In: Proceedings of the International Semi-Autogenous Grinding and High Pressure Grinding Roll Technology. Vancouver, Canada, 20–23 Sept. 2015. Vol. 3. P. 1–15. URL: https://www.kaltech-global.net/wp-content/uploads/2015/10/02-2015-SAG-Conference-Paper-As-Submitted.pdf (дата обращения: 05.09.2026).
9. Sepúlveda Villalobos G.A. et al. Direct visual monitoring method and system for sensing the interior of a rotary mineral mill: Patent US9849460B2 (USA). 2017.
10. Shaw J., Bestmann R., Coker R., Kingdon G. Apparatus for monitoring of grinding mill interior during operation: Patent US10412275B2 (USA). 2019.
11. Perelli Bacigalupo E.C. et al. System for monitoring ore crushing mills: International patent application WO2025054745A1. 2025.
12. Powell M.S., Morrison R.D. The future of comminution modelling. International Journal of Mineral Processing. 2007;84(1–4):228–239. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.08.003.

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБОГАЩЕНИИ РУД

*А.А. Щетинин, А.И. Степаненко**

АО «Гормашэкспорт», Новосибирск, Россия
goraexport@mail.ru

В сложившейся геополитической ситуации существенно возрос спрос на производство качественного импортонезависимого оборудования для горно-обогатительной отрасли. С децентрализацией системы НИОКР положительным моментом стало появление на отечественном рынке инжиниринговых компаний, объединяющих технологов-исследователей, обладающих производственным опытом и возможностями решения нестандартных задач. Успешными стали команды, нацеленные на создание рынка новых технологий и оборудования, а не сиюминутное получение прибыли. В статье представлены сведения о новых технологиях и аппаратах обогащения, разработанных и успешно внедренных в действующее производство за последние четверть века.

Ключевые слова: *импортозамещение; горно-обогатительная отрасль; инжиниринговые компании; НИОКР; новые технологии обогащения; аппаратурное оснащение; технологическая независимость; внедрение разработок*

IMPORT SUBSTITUTION AND NEW TECHNOLOGIES IN ORE CONCENTRATION

A.A. Shchetinin, A.I. Stepanenko,*

GormashExport JSC, Novosibirsk, Russia
goraexport@mail.ru

Given the current geopolitical situation, demand for high-quality, import-independent equipment for the mining and processing industry has increased significantly. With the decentralization of the R&D system, a positive development has been the emergence on the domestic market of engineering companies that bring together research engineers with production experience and the ability to solve non-standard problems. This article provides information on new enrichment technologies and equipment that have been developed and successfully implemented in existing production facilities over the past quarter-century.

Keywords: *import substitution; mining and processing industry; engineering companies; R&D; new beneficiation technologies; equipment; technological independence; implementation of developments; process optimization; integrated solution*

Состояние рынка обогатительного оборудования

XXI век принес определенные вызовы для обогатителей. Они связаны в первую очередь с истощением запасов качественного сырья. Вовлечение в переработку

забалансовых запасов руд и нерудных материалов с применением традиционных технологий не всегда экономически рентабельно, а порой просто невозможно. Это обстоятельство обуславливает в качестве приоритетных в последнюю четверть века – направления НИОКР по созданию новых технологий и аппаратов обогащения для переработки, прежде всего, высокоглинистого сырья [1].

Процессы глобализации 80-90-х годов привели к тому, что сегодня в России действуют две школы оптимизации и модернизации производства, западная и отечественная. Западная предполагает, а порой навязывает замену оборудования на новые, «более технологичные» аппараты. Отечественная же методика рассматривает модернизацию как комплекс мероприятий по оптимизации существующего оборудования сообразно поставленным задачам. Естественно, Потребителю проще и привлекательнее купить готовый продукт, чем вкладывать средства в его разработку.

Однако выявилось, что западные компании заинтересованы лишь в объемах продаж оборудования и не собираются делиться с нами технологиями. К тому же гарантии западных поставщиков распространяются только в узких рамках параметров, прописанных техническим заданием. Как только происходят изменения в технологическом процессе (качество исходного сырья, требования к конечным продуктам и др.), гарантии заканчиваются с предложением приобрести новое оборудование, отвечающее изменившимся входным условиям [2].

На сегодняшний день номенклатура оборудования, производимого у нас в стране в рамках программ импортозамещения, достаточно обширна. Активные работы в отрасли ведутся не только по копированию и созданию отечественных аналогов лучших мировых образцов оборудования, но и по развитию теоретических основ обогащения и созданию новых технологий и аппаратов, не имеющих аналогов в мировой практике обогащения.

Изменение вещественного состава сырья отражается негативным образом на установленном технологическом процессе обогащения, начиная с процессов рудоподготовки, в том числе и дробления исходного материала.

Анализ рынка показывает большое распространение на сегодняшний день зубчатых валковых дробилок различных конструкций для дробления самых разнообразных материалов, в том числе, в составе передвижных дробильно-сортировочных установок. Это объясняется тем, что валковые зубчатые дробилки наиболее приспособлены для переработки материалов, склонных к налипанию или содержащих глинистые включения. Применение дробилок других типов на переработке таких материалов или вообще невозможно, или вызывает частые простои, связанные с длительной и трудоемкой работой по очистке камеры дробления. Низкая степень

переизмельчения материалов, максимально высокий выход товарных классов определяет выбор шнекозубчатых дробилок для схем дробления материалов с жестко регламентируемым составом дробленого продукта, таких как энергетические угли, угольный и нефтяной кокс, известняк для металлургической промышленности. Так же шнекозубчатые дробилки пользуются большим спросом при проведении модернизации действующих обогатительных фабрик [3].

В отличие от прототипа современные дробилки позволяют устойчиво дробить продукты с высоким содержанием глины и крепостью вмещающих пород до 18 ед. по Протодьяконову с конечной крупностью дробленого продукта 0-25 мм и выше. Разработка и возможность предложения данных аппаратов на отечественном рынке стала возможной только благодаря наличию у нас собственной программы НИОКР, технологической лаборатории и парка пилотных аппаратов, рисунок 1.



Рис. 1. Пилотная установка дробления

При дроблении крепких пород используются литые зубы из стали 110Г13Л. Для литых зубьев, - постоянно продолжающиеся работы по улучшению состава стали для литья, позволили добиться увеличения срока службы без замены от 7500 часов и выше при дроблении крепких известняков и кварцевых пород, до 30000 часов при дроблении углей с включениями пород с пределом прочности до 160 МПа. При дроблении пород с крепостью до 8 ед. по Протодъяконову возможно использовать стандартизированные горные резцы.

Между тем, наши возможности непосредственного сотрудничества с ведущими институтами СО РАН в рамках Федеральной научно-технической программы «развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на период до 2030 года» позволяют нам постоянно улучшать экс-

плуатационные характеристики данного вида оборудования. Создана технология градиентных покрытий на основе металлической матрицы из железа, вольфрама и молибдена с использованием керамик различного типа и установлено, что покрытие обладает не только высокой твердостью, но и износостойкостью при сохранении пластичности материала. Разработана технология получения материалов с увеличенным на 25–30 % пределом прочности на сжатие по сравнению с лучшими марками высокопрочных сплавов, используемых в промышленности. Использование новых технологий позволило снизить скорость износа рабочих кромок дробящих зубьев в 4 раза. На данный момент идут промышленные испытания на нескольких предприятиях.

Большим спросом пользуются дробилки с изменяемой в процессе дробления крупностью конечного продукта. Конструкция аппаратов была разработана и отлажена нами «с нуля». Рекламаций ни по одной дробилке за все годы их производства не поступало, рисунок 2.



Рис. 2. Дробилка ДШЗ двухвалковая с механизмом изменения крупности

В качестве примера разработки новых технологий можно привести технологию пневмосепарации «Сепаир». Существовавшие и производимые на Украине и в Китае машины сухого обогащения копируют принцип действия отсадочных машин гидравлического типа, без учета существенного изменения вязкости и плотности несущей среды. Это приводит к невысокой эффективности процессов реализуемых на данных машинах. Так для сепараторов сухого обогащения серии FGX производства КНР органическая эффективность не превышает 87%. Для нашей стра-

ны использование низкоэффективной технологии допускающей высокие потери товарного продукта, не является оправданным. Подтвержденная промышленной практикой эффективность новой технологии (95 – 98%) позволяет получить качественные продукты концентрат и хвосты обогащения за одну стадию обогащения, перечистные или контрольные процессы не требуются. При применении технологии пневмосепарации возможна реализация процесса с выделением любого количества продуктов различной плотности. Максимальная производительность одной технологической линии – от 300 т/ч и более [5].

Обогатительные комплексы с использованием отечественной технологии Сепаир включают в себя полный комплект оборудования: приемный бункер, питатель, дробилку, грохоты, сепараторы, конвейерный транспорт, систему аспирации, систему управления и АСУТП. Поставляются под ключ, включая разработку проектной документации и монтаж оборудования. Комплексы монтируются на уплотненном грунте без фундаментов. Капитальные здания и сооружения не требуются, рисунок 3.

Аналогичные исследовательские работы и наличие установки гидравлической классификации, позволили нам разработать методику расчета процесса гидроциклонирования. Особенностью методики является ее адаптированность к режиму работу аппарата и решаемой задачи – классификация, либо сгущение [6]



Рис. 3. Комплекс пневматической сепарации «СЕПАИР»

Фундаментальные исследования в области сгущения и теории структурирования суспензий [7-9] позволили разработать отечественную методику проекти-

рования сгущения, подтвержденную многолетним опытом безупречной работы более восьмидесяти новых и модернизированных сгустителей в России, Болгарии, Казахстане, защищенную рядом российских и зарубежных патентов, рисунок 4. Разработана методика расчета и проектирования тонкослойных сгустителей [10]. Основы разработанной теории используются в повседневной практике сегодня не только нами, но и ведущими отечественными компаниями, занимающимися сгущением и водооборотом [11].



Рис. 4. Монтаж сгустителя. ОФ «РУДМЕТАЛЛ». Болгария

Список задач, успешно решаемых в отрасли на сегодня достаточно обширен. В стране возникла, по сути, вторая промышленность с опорой не на министерства и корпорации, а непосредственно на исследовательские группы. Чтобы выполнить задачу импортонезависимости, необходимы пересмотр и систематизация нормативных методик по проведению НИОКР, расчета и проектирования отдельных процессов и аппаратов обогащения.

Укрепление «полного» технологического суверенитета – один из главных приоритетов России. Важно не просто заместить какие-то товарные позиции – нужно добиваться лидерства по ключевым жизненно важным направлениям.

Список литературы

1. Юшина Т. И., Чантурия Е. Л., Думов А. М., Мясков А. В. Современные тенденции в развитии технологий переработки железных руд // Горный журнал. 2021. № 11. С. 75–83.
2. Пайков А.А. Вопросы импортозамещения в горно-обогатительной отрасли / А.А. Пайков В.А. Пайкова // Обогащение руд. – 2022. – № 4. – С. 35-39.

3. Степаненко А.И. Модернизация и реконструкция обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование / А.И. Степаненко, А.В. Бауман. – Новосибирск : Издательство Сибпринт, 2020. – 44 с. – (Процессы и аппараты обогащения и химической технологии). – ISBN 978-5-94301-811-4. – EDN BXMHYA.
4. https://gmexp.ru/news/news_116.html
5. Бауман А.В. Практические результаты и перспективы сухого обогащения руд и нерудных материалов методом пневмосепарации / А.В. Бауман, А.И. Степаненко, А.А. Степаненко // Горный журнал. – 2020. – № 3. – С. 40-44. – DOI 10.17580/gzh.2020.03.07. – EDN SFBXDF.
6. Бауман А.В. Гидроциклоны. Теория и практика: учебник // А.В. Бауман.- Новосибирск: Гормашэкспорт, 2018. - 56 с., ил.
7. Бауман А.В. Теоретические основы и практика проектирования процессов и аппаратов сгущения рудных пульп / А.В. Бауман, А.И. Степаненко, А.А. Баранова // Обогащение руд. – 2023. – № 1. – DOI 10.17580/or.2023.01.07. – EDN QUENHM.
8. Бауман, А. В. Анализ агрегативной и седиментационной устойчивости технологических пульп / А. В. Бауман // Обогащение руд. – 2018. – № 2(374). – С. 55-60. – DOI 10.17580/or.2018.02.10. – EDN YWZOQB.
9. Бауман А.В. Сгущение и водооборот. Комплексные решения «НОУ-ХАУ» / А.В. Бауман. - Новосибирск, Гормашэкспорт, 2011. - 52 с.
10. Бауман А. В. Тонкослойные отстойники. Пластинчатые сгустители и блоки. Новосибирск: Гормашэкспорт, 2014. 18 с.
11. Кибирев, В. И. О создании современных российских сгустителей / В. И. Кибирев, А. В. Бауман, А. Е. Никитин // Горная промышленность. – 2017. – № 5(135). – С. 32. – EDN ZUQFWB.

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОЙ ЗАЩИТЫ ГОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

А.И. Степаненко[1], С.М. Мальков[1], А.Г. Маликов[2], А.А. Голышев[2], И.Е. Витошкин[2], К.Э. Купер[3], Фомин В.М.[2]*

[1]АО «Гормашэкспорт», г. Новосибирск, Россия
[2]Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]ЦКП СКИФ, Новосибирск, Россия
goraexport@mail.ru

Целью работы являлась разработка новых технологий получения металлических покрытий дробящих элементов шнекозубчатых дробилок, работающих в сложных условиях нагружения. Проведена оптимизация процесса технологии прямого лазерного выращивания инструментальной стали Р6М5. Исследованиями установлено, что полученный материал обладает высокой твердостью и износостойкостью при сохранении пластичности. Применение разработанной технологии снижает скорость абразивного износа наплавленных элементов в 4 раза, и увеличивает рабочий ресурс дробящих зубьев дробилок в два-четыре раза в зависимости от площади наплавленной поверхности.

INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR WEAR-RESISTANT PROTECTION OF MINING EQUIPMENT

A.I. Stepanenko[1], S.M. Malkov[1], A.G. Malikov[2], A.A. Golyshev[2], I.E. Vitoshkin[2], K.E. Kuper[3], V.M. Fomin[2]*

[1]Gormash-Export JSC, Novosibirsk, Russia
[2]S.A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
[3]SKIF Central Computing Center, Novosibirsk, Russia
goraexport@mail.ru

The aim of the work was to develop new technologies for producing metal coatings for the crushing elements of screw-tooth crushers operating under complex loading conditions. The process of direct laser deposition of tool steel P6M5 was optimized. Studies have established that the resulting material has high hardness and wear resistance while retaining ductility. The use of the developed technology reduces the rate of abrasive wear of the deposited elements by 4 times and increases the service life of the crusher's crushing teeth by two to four times, depending on the area of the deposited surface.

Введение

Горнодобывающая промышленность предъявляет высокие требования к износостойкости и надежности оборудования. Рабочие элементы машин, контактирующие с горной массой, работают в условиях интенсивного абразивного, ударно-абразивного и эрозионного износа, а также подвергаются циклическим и ударным нагрузкам. Упрочнение быстроизнашивающихся деталей является критически важной задачей, поскольку затраты, связанные с заменой вышедших из строя узлов, приводят к значительным экономическим потерям [1]. Применение порошков быстрорежущей стали в качестве материала для наплавки защитных покрытий является распространенным подходом, так как позволяет повысить износостойкие свойства поверхности детали, сохраняя при этом ее пластичность. Микроструктура и эксплуатационные свойства наплавленного материала критически зависят от параметров процесса, при этом традиционные литые быстрорежущие стали содержат крупные, часто неравномерно распределенные карбиды, которые могут являться концентраторами напряжений [2, 3].

Среди аддитивных технологий метод прямого лазерного выращивания является наиболее технологичным для нанесения покрытий крупногабаритных деталей [4]. При лазерной наплавке быстрорежущих сталей формируется дисперсная дендритно-ячеистая структура, а высокая скорость кристаллизации подавляет рост крупных карбидов, приводя к образованию тонкой сети эвтектических и дисперсных вторичных карбидов в междендритных пространствах и внутри зерен матрицы [5].

Процесс формирования качественного покрытия из быстрорежущей стали методом лазерной наплавки сопряжен с рядом проблем. Основным препятствием для широкого применения является склонность высокоуглеродистых и высоколегированных сталей, к растрескиванию в процессе лазерной наплавки. Причины кроются в высоких остаточных напряжениях, вызванных градиентом температур, и формировании хрупких мартенситных структур и карбидных сеток по границам зерен [6]. Кроме того, при использовании порошковых смесей возникает проблема неполного растворения тугоплавких частиц, что приводит к сохранению нерасплавленных частиц и обогащенных легирующими элементами областей, локальному охрупчиванию и растрескиванию. Увеличение же времени взаимодействия частицы с расплавом способствует более полному ее растворению [7]. Таким образом, для получения однородного покрытия из быстрорежущих сталей необходим тщательный подбор режимов, обеспечивающих полное проплавление и перемешивание.

Целью данной работы являлись разработка оптимальных технологических режимов лазерной наплавки порошка быстрорежущей стали Р6М5 на конструкци-

онные стали, обеспечивающих получение бездефектных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

Методы и оборудование

При проведении работы использовалась порошковая смесь инструментальной стали ПР-10Р6М5 (Р6М5). Важной особенностью качественной лазерной наплавки порошковых смесей является необходимость устранения влаги, абсорбированной в порошке при взаимодействии с окружающей атмосферой. Для этого, непосредственно перед наплавкой, порошок просушивался при 130°С в течение 4 ч в муфельной печи.

Для проведения комплексного исследования в работе использовалась установка «Наплавочно-сварочный комплекс на базе многокоординатной руки и волоконного лазера» в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, рисунок 1.



Рис. 1. Установка прямого лазерного выращивания

Лазерная установка включает в себя иттербиевый волоконный лазер фирмы IPGPhotonics с длиной волны излучения 1,07 мкм и мощностью до 3 кВт. В качестве технологии получения покрытий был выбран метод прямого лазерного выращивания, позволяющий за счет высокой скорости сканирования и охлаждения уменьшить влияние градиента температур и формирования вторичных фаз в зоне соединения.

Исследования микроструктуры и элементного состава образцов проводились на оптическом сканирующем микроскопе LEXT-OLS3100 и электронном микроскопе ZeussEVO MA 15 с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max 350.

Для выявления микроструктуры быстрорежущей стали использовался 4% раствор азотной кислоты в этиловом спирте.

Измерение твердости полученных образцов проводилось по методу Роквелла с использованием твердомера ТРТС-10.

Для нагружения полученных образцов заданным усилием сжатия использовался испытательный стенд производства Гормашэкспорт, рисунок 2. Стенд так же использовался для определения предельного значения осевых нагрузок, приводящих к разрушению резца.



Рис. 2. Испытательный стенд. Гидроцилиндр и испытуемый резец

Поиск режима лазерной наплавки единичных треков производился для всех основных параметров: мощность излучения W400 ÷ 700 Вт, скорость сканированияV 8 ÷ 16 мм/с, диаметр пучка 2 ÷ 4 мм, расход порошка 16 ÷ 32 г/мин.

В ходе работ было проведено исследование влияния различных параметров на свойства наплавляемого образца. Была определена зависимость структуры, микротвердости, наплавляемого материала, материала подложки и переходного слоя, предельной нагрузки, которую может выдержать наплавляемый образец, в зависимости от режима наплавки, материала подложки, геометрических параметров наплавки, термообработки наплавленного изделия. Так же была проведена серия экспериментов по исследованию структуры образцов после воздействия нагрузок вплоть до предельной.

Проведенные исследования позволили определить оптимальный технологический режим наплавки. Полученные образцы наплавок соответствуют свойствам изделий из быстрорежущих сталей, полученных по классическим технологиям. Разрушение наилучших образцов происходит при удельной силе 38,78-39,7 т/см2, что незначительно превышает справочное значение бп=3200-3600 н/мм2 (32-36 т/см2), твердость наплавки HRC 66,3-66,8.

Следующим этапом были проведены работы по наплавке быстрорежущей стали на дробящие зубы шнекозубчатых дробилок из стали Гадфильда (110Г13Л). Определен режим при котором удалось обеспечить высокое качество наплавки, без образования трещин и напряжения, и без применения промежуточного слоя, традиционно применяемого при наплавке на заэвтектоидные стали (с содержанием углерода выше 0,8%), рисунок 3.

Шнекозубчатые дробилки используются в производстве руд, флюсового известняка, угля, нефтяного кокса и так далее. Например, дробилка известняка на одном из горно-обогатительных комбинатов перерабатывает порядка 700 тонн руды в час. Во время своей работы зубья испытывают около 35 млн циклов нагрузок. Ресурс серийно выпускаемых зубьев на данной руде составляет 8 тыс. часов [8].



Рис. 3. Резцы из стали 20 с наплавкой Р6М5 после испытаний под различной нагрузкой, максимальная нагрузка слева

С целью исследования поведения полученных образцов в промышленных условиях были проведены работы по локальной наплавке рабочей поверхности дробящих зубьев шнекозубчатой дробилки ДШЗ. Наплавка производилась на литой зуб выполненный из стали 110Г13Л рисунок 4. Промышленные испытания проводились на дробилке в режиме промышленной эксплуатации при дроблении известняков с пределом прочности на односное сжатие от 60 до 100 МПа, рисунок 5.

Испытания наплавленных зубьев показали снижение скорости износа наплавленной части зуба в 4 раза, обшее увеличение времени эксплуатации было увеличено более чем в 2 раза. Локальная наплавка зуба по плоскостям подверженным наибольшему износу, привела к появлению эффекта самозатачивания зуба, что

позволило ликвидировать потерю эффективности процесса в результате износа (затупления) зуба.



Рис. 4. Наплавленный зуб дробилки

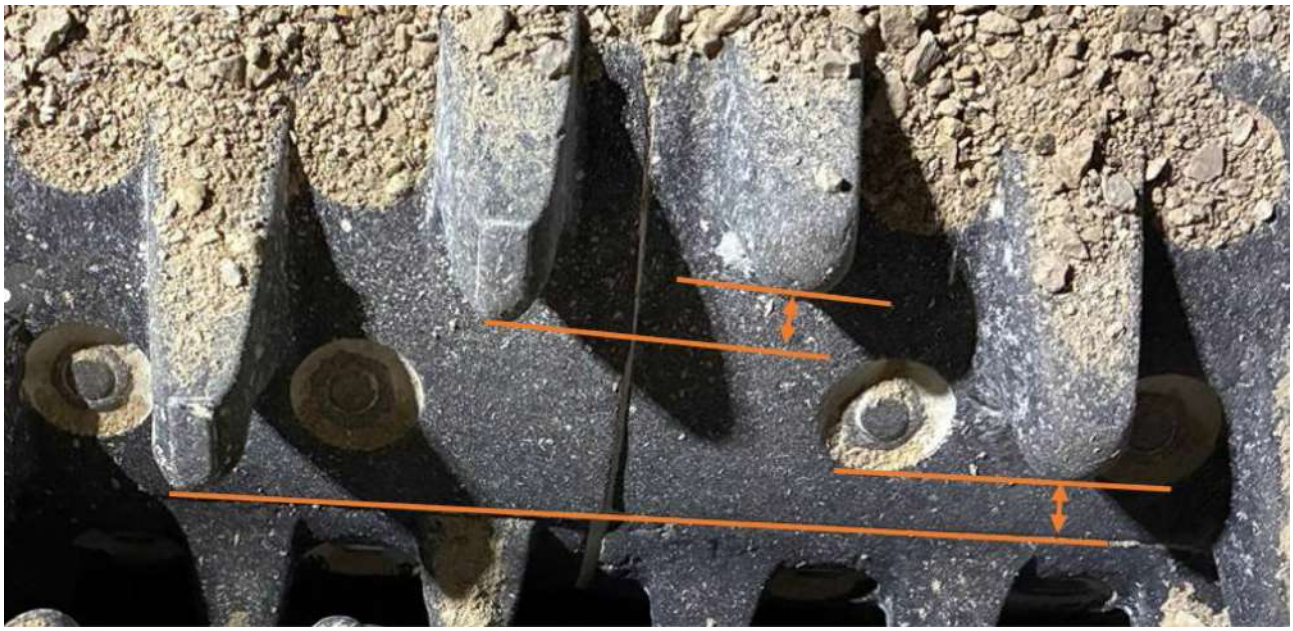


Рис. 5. Рабочие зубья дробилки, 3000 часов наработки, слева наплавленные

Выводы

Разработана технология лазерной наплавки порошка быстрорежущей стали Р6М5 на конструкционные стали, обеспечивающая получение покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

Проведенные исследования позволили определить оптимальный технологический режим наплавки. Полученные образцы наплавок соответствуют свойствам изделий из быстрорежущих сталей, полученных по классическим технологиям. Разрушение наилучших образцов происходит при удельной силе 38,78-39,7 т/см2, что превышает справочное значение Бп=3200-3600 н/мм2 (32-36 т/см2) для образ-

цов полученных по традиционной порошковой технологии, твердость наплавки HRC 66,3-66,8.

Исследована структура резцов после разрушения с использованием синхротронного излучения. Испытания наплавленных промышленных зубьев показало снижение скорости абразивного износа наплавленного зуба в промышленных условиях эксплуатации в 4 раза, и увеличение времени эксплуатации зуба в 2-3 раза в зависимости от площади и геометрии наплавленных элементов.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2025-459) с использованием оборудования ЦКП «Механика» (ИТПМ СО РАН)

Список литературы

1. Степаненко А.И. Модернизация и реконструкция обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование / А.И. Степаненко, А.В. Бауман. – Новосибирск : Издательство Сибпринт, 2020. – 44 с. – (Процессы и аппараты обогащения и химической технологии). – ISBN 978-5-94301-811-4. – EDN BXMHYA.
2. Senk D, Emmerich H, Rezende J, Siqueira R. Estimation of segregation in iron-manganese steels. Advanced Engineering Materials. 2007;9(8):695-702.
3. Chaus AS, Sahul M, Moravcik R, Sobota R. Role of microstructural factor in wear resistance and cutting performance of high-speed steel end mills. Wear. 2021;474-475:203865.
4. DeBroy T, Wei HL, Zuback JS, et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. Progress in Materials Science. 2018;92:112-224.
5. Bartels D, Nikas D, Marz R, et al. Directed energy deposition of chromium-molybdenum-vanadium cold work tool steel Vanadis 4 Extra. Journal of Materials Research and Technology. 2025;38:1573-1580.
6. Mercelis P, Kruth J. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. Rapid Prototyping Journal. 2006;12(5):254-265.
7. Li H, Brodie EG, Hutchinson C. Predicting particle dissolution during additive manufacturing. Additive Manufacturing. 2023;65:103447.
8. Степаненко А.И. Опыт применения шнекозубчатых дробилок в процессах рудоподготовки. // Обогащение руд. - 2015. - № 1. - С. 10-13

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СЕДИМЕНТАЦИИ

А.А. Соколова, А.В. Бауман*

АО «Гормашэкспорт», Новосибирск, Россия
goraexport_ba@mail.ru

На сегодняшний день существуют определенные трудности с разработкой целостной методики расчетов радиальных сгустителей, увязывающей лабораторную отработку процесса с расчетами и проектированием конкретного аппарата при полном исключении рисков ошибок. Применение в исследованиях пилотных установок требует комплексных и научно обоснованных методик масштабирования при проектировании промышленных сгустителей. Самым надежным на сегодня остается метод частичного моделирования процессов с применением системных моделей, каждая из которых описывается с достаточной точностью при помощи только одного из законов подобия. В этом случае выявляются закономерности каждого элемента процесса с получением представления о связях между отдельными частями, каждая из которых, как подпроцесс, описывается с достаточной точностью одним или двумя определяющими параметрами.

Ключевые слова: *физическое моделирование; седиментация; радиальные сгустители; методика расчётов; пилотные установки; масштабирование; законы подобия; системные модели*

THEORY AND PRACTICE OF PHYSICAL MODELING OF THE SEDIMENTATION PROCESS

A.A. Sokolova, A.V. Bauman*

Gormashexport JSC, Novosibirsk, Russia
goraexport_ba@mail.ru

Currently, there are certain challenges in developing a comprehensive calculation methodology for radial thickeners that integrates laboratory process testing with the calculation and design of a specific unit while completely eliminating the risk of errors. The use of pilot plants in research requires comprehensive and scientifically sound scaling methods for the design of industrial thickeners. The most reliable method today remains partial process modeling using system models, each of which is described with sufficient accuracy using only one of the laws of similarity. In this case, the patterns of each process element are identified, providing insight into the relationships between individual parts, each of which, as a subprocess, is described with sufficient accuracy by one or two defining parameters.

Keywords: *physical modeling; sedimentation; radial thickeners; calculation methodology; pilot plants; scaling; similarity laws; system models*

Проблемные вопросы физического моделирования сгущения

С приходом на отечественный рынок в 90-х годах прошлого века западных Компаний в исследовательскую практику были прочно навязаны «пилотные установки сгущения». Наличие пилотной установки стало считаться основным показателем «высокой компетенции Компании» и ее специалистов в вопросах сгущения. Даже тендеры на проведение НИОКР в нашей стране стали проводиться с изначально заданным условием использования подобных установок [1].

Большая часть известных нам пилотных установок, т.н. «динамического сгущения», представлена цилиндрами диаметром 80-120 мм, высотой не более 1000 мм, оборудованных насосами подачи пульпы, флокулянта, откачки шлама. Служат они больше для эффектной визуализации некоторого процесса, имитируемого в этих установках, чем для целей моделирования и относятся скорее к маркетингу, но не технологии, рисунок 1.



Рис. 1. Пилотные установки сгущения

Анализ многочисленных отчетов по отработке процессов сгущения, выполненных различными исследовательскими группами с применением вышеупомянутых установок, показал что выводы и результаты последующих расчетов отдельных параметров процесса, в частности удельных нагрузок на площадь по твердому, зачастую выходят за рамки практической применимости и здравого смысла, что выявляется, как правило, уже только на стадии пуско-наладочных работ. Ни в одном отчете не акцентируется внимание не только, по каким критериальным зависимостям результаты опытной установки аппроксимируются на промышленный аппарат, но и даже на самой необходимости масштабирования. Впрочем, оставим это на совести маркетологов.

Важную роль в физическом моделировании играет теория подобия. Ею установлены теоремы и критерии подобия для основных процессов химической технологии и обогащения [2]. Третья теорема подобия гласит: «Подобны те явления, которые описываются одной системой дифференциальных уравнений (принадлежат к одному классу) и имеют подобные условия однозначности». Теорема позволяет перейти от модельных коэффициентов к реальным при масштабировании результатов на промышленный аппарат. Для физических явлений должны быть подобны все основные физические величины, влияющие на ход процесса. Кроме того, должно соблюдаться временное подобие, а так же подобие начальных и граничных условий. Инварианты подобия, выраженные отношением двух однородных физических величин (параметров), называются параметрическими критериями, или симплексами.

Если инвариант подобия выражается комплексами разнородных величин, полученных путем преобразования дифференциальных уравнений описывающих процесс, то их называют критериями подобия. Критерии подобия всегда имеют физический смысл, являются мерой соотношения между эффектами наиболее существенными для рассматриваемого процесса. Однако, гидродинамические процессы порой настолько сложны, что для соблюдения подобия модели и оригинала требуется идентичность большого количества различных критериев, одновременно обеспечить которую невозможно [2, 3].

Для седиментации ключевыми критериями гидродинамического подобия являются число Рейнольдса (Re), определяющее соотношение инерционных и вязких сил, и число Фруда (Fr) (учитывающее влияние на процесс гравитации). Так как в сгустителе одновременно происходят гидродинамические процессы перемешивания (как низкоинтенсивного на стадии флокуляции, так и высокоинтенсивного на перикинетической стадии), а так же процессы осаждения твердой фазы и процесс ее сгущения в стесненных условиях, для моделирования работы сгустителя мы должны соблюсти условия третьей теоремы применительно к этим процессам.

Запишем для выделенных нами критериев численные значения масштабов подобия, требующие соблюдения при переносе результатов лабораторных испытаний на промышленный аппарат, таблица 1.

Масштабы подобия для основных технологических параметров – времени процесса, скорости, расхода, как следует из таблицы, различны. Таким образом, пытаться моделировать процесс сгущения с применением флокулянтов в рамках одной модели, мягко говоря, непрофессионально и бессмысленно. Вернее, – просто невозможно с позиций современной теории гидродинамики и дисциплины «Процессы и Аппараты».

Таблица 1.

Соотношения масштабов подобия при различных законах моделирования

Масштаб	Моделирование по числу	
	Fr	Re
Длины $k_L = L_1/L_2$	k_L	k_L
Объема $k_V = V_1/V_2$	k_L^3	k_L^3
Времени $k_T = T_1/T_2$	$k_L^{1/2}$	k_L^2/k_υ
Скорости $k_v = v_1/v_2$	$k_L^{1/2}$	k_υ/k_L^2
Расхода $k_Q = Q_1/Q_2$	$k_L^{5/2}$	$k_\upsilon k_L$
Кинематической вязкости $k_\upsilon = \upsilon_1/\upsilon_2$		k_υ
Плотности $k_\rho = \rho_1/\rho_2$	k_ρ	k_ρ

Тем не менее, когда невозможно одновременно обеспечить подобие всех критериев в одном опыте можно выбрать наиболее значимый критерий для данного явления. Для уменьшения количества критериев при выборе и, соответственно, погрешности дальнейшего масштабирования, мы разбиваем процесс на подпроцессы и моделируем каждый отдельно. В этом случае, как правило, удается выйти в режим автомодельности, когда при определенных условиях (например, на большом Рейнольдсе для процесса смешения пульпы с флокулянтом) результаты становятся независимы от самого критерия, а процессы внутри потока становятся автомодельными (самоподобными), что упрощает дальнейшие расчеты. В этом случае мы учитываем только критерий Фруда и соответственно ему используем масштабы подобия для экстраполирования результатов исследований на промышленный аппарат.

Довольно часто можно услышать заявления специалистов отдельных Компаний, что ими создана «уникальная» запатентованная пилотная установка сгустителя, не требующая никакого масштабирования при переносе результатов на промышленный аппарат. К сожалению, очень часто методически неправильно организованные исследования и последующие некорректные выводы на стадии лаборатории влекут за собой затраты на дальнейшее проектирование, изготовление и приобретение оборудования изначально неработоспособного [4, 5].

Справедливости ради надо отметить, что существуют процессы и аппараты обладающие автомодельностью. Из пилотных аппаратов с коэффициентом масштабного перехода близким к единице можно упомянуть – выпарные, газлифтные, пульсационные колонны с насадками КРИМЗ или ГИАП. Из рассматриваемой нами темы - это сегменты тонкослойных блоков с высотой и длиной канала такими же, как у промышленного аппарата, и гидроциклоны в циклах сгущения [6, 7]. Радиальные сгустители в этом списке не значатся. Тем не менее, при соблюдении определенных методик и правил, процесс можно успешно моделировать [8].

Хорошие результаты дает метод частичного моделирования процессов с применением системных моделей, каждая из которых описывается с достаточной точностью при помощи только одного из законов подобия. В этом случае выявляются закономерности каждого элемента процесса с получением представления о связях между отдельными частями. Применительно к сгущению, для моделирования и изучения каждого подпроцесса создается своя пилотная установка [2, 3].

Исследования процессов флокуляции, таким образом, проводятся в лабораторных мешалках, обеспечивающих заданный для процесса скоростной градиент. Причем градиент соответствующий как режиму микширования (интенсивное смешение флокулянта с пульпой), так и режиму образования и роста флокул (режим тихоходной мешалки гомогенизатора).

Исследования процесса осветления могут проводиться по стандартной методике отстаивания пульпы в цилиндрах после процесса ее флокуляции [3, 9].

Кинетика сгущения изучается в тихоходной мешалке, имитирующей динамическое воздействие на шлам граблин системы шламоудаления.

Каждая из установок характеризуется только одним критерием подобия и, соответственно детерминированным коэффициентом масштабного перехода.

Проблемы масштабирования результатов лабораторного моделирования процессов сгущения при переходе на промышленные аппараты отмечались уже в 80-х годах прошлого столетия. В частности Дж. Кушни для снижения погрешности масштабного перехода рекомендовал лабораторные исследования по седиментационному осаждению проводить в цилиндрах-трубах большого диаметра и высотой, равной высоте промышленного сгустителя. В ряде работ, посвященных сгущению, опубликованных в 90-х годах, отмечалось, что при высоких скоростях осветления с применением флокулянтов общепринятые методики расчетов процесса, основанные на теории, разработанной в середине прошлого века Кинчем, Фитчем и др., нуждаются в корректировке для обеспечения возможности проектирования работоспособных аппаратов [1, 3, 10].

Наиболее рациональным подходом при моделировании процессов и аппаратов представляется уход от необходимости масштабирования или выбор наименьших коэффициентов масштабного перехода, что дает возможность с минимальной погрешностью оценить результаты эксперимента и реализовать их в промышленном варианте. В качестве примера можно привести методики пилотного моделирования процесса сгущения в цилиндрах большого диаметра (250 – 500 мм) с высотой равной высоте реального промышленного аппарата. По сути, такая установка уже является сегментом промышленного аппарата и не требует масштабирования.

Но и в этом случае при проектировании приходится учитывать, что в промышленных аппаратах с увеличением их размера снижается удельная эффективность процесса. Основная причина этого явления связана с нарушением равномерности распределения потоков, т.е. изменении гидродинамических условий в результате существования продольного перемешивания [1, 11]. На рисунке 2 отображена динамика изменения реальной максимальной удельной производительности по твердому сгустителей свинцово-цинковых ОФ в зависимости от их диаметра. Аналогичные зависимости получены нами для медно-никелевых, медных, железорудных, угольных, а так же для некоторых пульп гидрометаллургических производств.

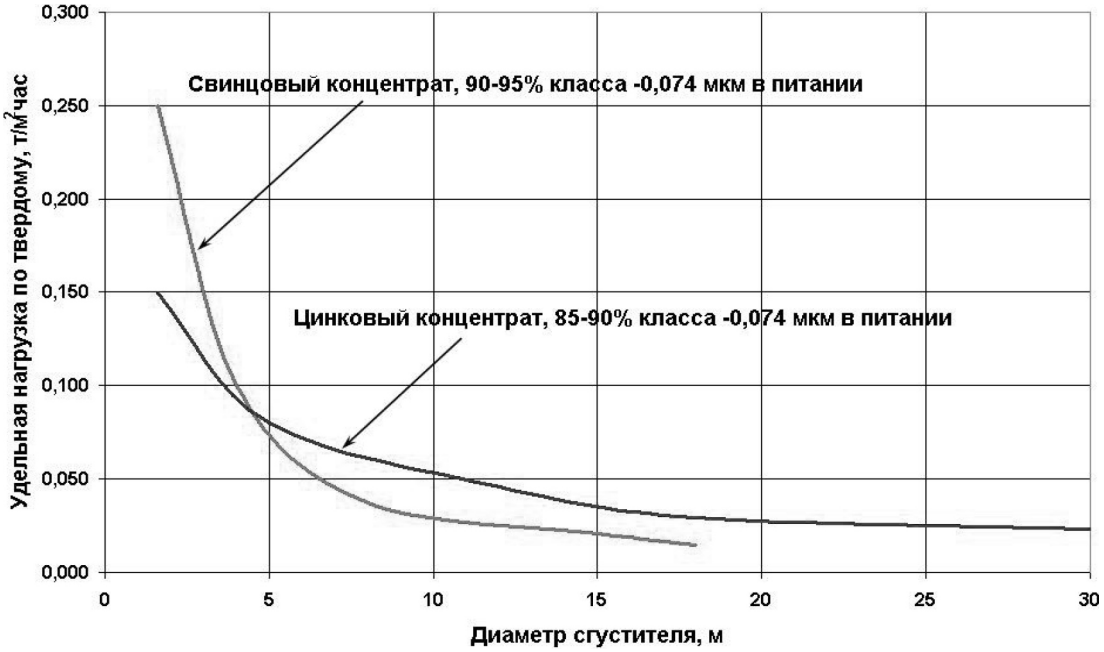


Рис. 2. Максимальная рабочая удельная производительность концентратных сгустителей

Выводы

Таким образом, применение в исследованиях пилотных установок требует комплексных и научно обоснованных методик масштабирования при проектировании промышленных сгустителей

Самым надежным на сегодня остается метод частичного моделирования процессов с применением системных моделей, каждая из которых описывается с достаточной точностью при помощи только одного из законов подобия. В этом случае выявляются закономерности каждого элемента процесса с получением представления о связях между отдельными частями, каждая из которых, как подпроцесс, описывается с достаточной точностью одним или двумя определяющими параметрами.

То есть, для каждого подпроцесса создается своя пилотная установка. Каждая из установок характеризуется только одним критерием подобия и моделирования и, соответственно детерминированным коэффициентом масштабного перехода.

Снижение величины коэффициента подобия с увеличением геометрических размеров установок уменьшает погрешность масштабирования результатов при переходе на промышленный аппарат. При возникновении каких-либо сомнений в корректности полученных количественных характеристик процесса следует согласовывать их с данными справочных пособий по сгущению.

Список литературы

1. Бауман А.В. Теоретические основы и практика проектирования процессов и аппаратов сгущения рудных пульп / А.В. Бауман, А.И. Степаненко, А.А. Баранова // Обогащение руд. – 2023. – № 1. – DOI 10.17580/or.2023.01.07. – EDN QUENHM.
2. Романков П.Г. Гидромеханические процессы химической технологии / П. Г. Романков, М. И. Курочкина. – Л. : Химия, 1982. – 288 с.
3. Бауман А.В. Сгущение и водооборот. Комплексные решения «НОУ-ХАУ» / А.В. Бауман. - Новосибирск, Гормашэкспорт, 2011. - 52 с.
4. Степаненко А.И. Модернизация и реконструкция обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование / А.И. Степаненко, А.В. Бауман. – Новосибирск : Издательство Сибпринт, 2020. – 44 с. – (Процессы и аппараты обогащения и химической технологии). – ISBN 978-5-94301-811-4. – EDN BXMHYA.
5. Кибирев, В. И. О создании современных российских сгустителей / В. И. Кибирев, А. В. Бауман, А. Е. Никитин // Горная промышленность. – 2017. – № 5(135). – С. 32. – EDN ZUQFWB.
6. Бауман А.В. Гидроциклоны. Теория и практика: учебник // А.В. Бауман.- Новосибирск: Гормашэкспорт, 2018. - 56 с., ил.
7. Бауман А. В. Тонкослойные отстойники. Пластинчатые сгустители и блоки. Новосибирск: Гормашэкспорт, 2014. 18 с.
8. Бауман, А. В. Анализ агрегативной и седиментационной устойчивости технологических пульп / А. В. Бауман // Обогащение руд. – 2018. – № 2(374). – С. 55-60. – DOI 10.17580/or.2018.02.10. – EDN YWZOQB.
9. Практикум по обогащению полезных ископаемых: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. Н.Г. Бедраня.– М.:Недра, 1991.–526 с.:ил.
10. King R. P. Modeling and simulation of mineral processing systems. USA: University of Utah, 2001. – pp. 213-223.
11. Соколова, А. А. Современные тенденции в проектировании радиальных сгустителей / А. А. Соколова, А. В. Бауман // Цветные металлы и минералы - 2024 : сборник тезисов докладов двенадцатого международного конгресса, Красноярск, 09–13 сентября 2024 года. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. – С. 50-55. – EDN VYFEKC.

МЕТОДОЛОГИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СЕДИМЕНТАЦИИ

А.А. Соколова, А.В. Бауман*

АО «Гормашэкспорт», Новосибирск, Россия
goraexport_ba@mail.ru

В публикации рассмотрены общие принципы методологии оптимизации и интенсификации технологических процессов сгущения и водооборота. Определен порядок и состав работ, приведены требования к методикам исследования и проектирования. Определены основные критерии процесса, требующие обязательного однозначного определения в процессе лабораторных исследований натурной пульпы. Приведен общий алгоритм расчета сгустителя.

Ключевые слова: методология оптимизации; седиментация; интенсификация процессов; сгущение; водооборот; лабораторные исследования; натурная пульпа; расчёт сгустителя

METHODOLOGY FOR OPTIMIZING THE SEDIMENTATION PROCESS

A.A. Sokolova, A.V. Bauman*

Gormashexport JSC, Novosibirsk, Russia
goraexport_ba@mail.ru

This publication examines the general principles of the methodology for optimizing and intensifying the technological processes of thickening and water circulation. It defines the sequence and scope of work and outlines the requirements for research and design methodologies. It identifies the key process criteria that must be unambiguously determined during laboratory studies of actual pulp. A general algorithm for calculating the thickener is presented.

Keywords: optimization methodology; sedimentation; process intensification; thickening; water circulation; laboratory studies; actual pulp; thickener calculation

Методология исследований при оптимизации

Оптимизация процессов сгущения предполагает, как комплексный анализ ситуации (нельзя рассматривать сгуститель отдельно от всей технологической схемы), так и комплексные решения (как конструкторского, так и технологического и организационного характера). Общие принципы методологии оптимизации и интенсификации технологических процессов обогащения сводятся к использованию совокупности факторов, эффективно влияющих на скорость процесса и выход продуктов, [1].

Так или иначе, для каждой действующей обогатительной фабрики приходит момент, когда необходимо решать задачи, связанные с проведением реконструкции и модернизации технологии и оборудования.

Основные этапы данной работы:

- постановка задачи,
- анализ существующей ситуации,
- выработка стратегии и планов модернизации,
- реализация мероприятий в действующее производство.

Под системным подходом в анализе производственных технологий, равно как и других объектов, понимают всестороннее систематизированное, т. е. построенное на основе определенного набора правил, изучение сложного объекта в целом, вместе со всей совокупностью его внешних и внутренних связей, проводимое для выяснения возможностей улучшения функционирования объекта.

Основан системный анализ на правилах логики и здравого смысла с привлечением методов количественных оценок связей (явлений) и моделирования возможных реакций объекта различными способами – от математического до пилотного. Данный подход относится не только к процессу сгущения. С применением и на основе системного анализа нами были разработаны новые процессы и аппараты в гидро – и пневмоклассификации, дезинтеграции и промывке в гидрометаллургии и обогащении [2, 3]. Эти работы позволили выработать определенную общую методологию подходов к оптимизации и модернизации действующих производств [4].

Процессы сгущения и водооборота занимают одну из основных и важнейших позиций в производственных циклах обогащения руд и нерудных материалов, гидрометаллургии и химических предприятий. Зачастую от оптимальной организации этих процессов зависит не только производительность фабрики и качество получаемой продукции, но и работоспособность предприятия в целом. Несмотря на сравнительно большое число публикаций, посвященных теоретическому анализу движения жидкости, разработка теории разделения суспензий при седиментации под действием силы тяжести до сих пор далека от завершения.

Начиная с первых попыток создания методики расчета процесса в узких рамках задачи гидромеханики, сегодня мы имеем методики, базирующиеся на теориях гидродинамики 2-х и 3-х фазных сред, коагуляции, теории структурирования суспензий, агрегативной и седиментационной устойчивости, принципах гидродинамического моделирования, коллоидной химии. Чем же наша методика отличается от традиционных исследований кинетики осаждения суспензии, с получением зависимости для скорости изменения положения границы раздела твердой и жидкой фазы в суспензии [5]?

Для процессов сгущения одним из важных моментов, определяющих работоспособность схем водооборота, является способность технологических пульп при

определенных условиях образовывать агрегативно- и седиментационно-устойчивые системы. Агрегативная и седиментационная устойчивость обуславливаются совокупностью большого количества факторов: физико-химическими свойствами твердой и жидкой фазы суспензии, содержанием твердой фазы в пульпе, степенью дисперсности материала, удельной площадью поверхности частиц и т.п.

Вопросам агрегативной и седиментационной устойчивости пульп уделено значительное внимание во многих, как отечественных, так и зарубежных публикациях и учебных пособиях по седиментации. Между тем, общепринятые на сегодняшний день методики лабораторных практикумов предусматривают лишь исследование кинетики седиментации суспензий без определения факторов, снижающих скорость разделения жидкой и твердой фазы. Методология и методики исследований седиментационной и агрегативной устойчивости пульпы дают возможность определения и прогнозирования кинетики изменения агрегативной устойчивости технологических пульп при изменении концентрации в них твердой фазы с получением количественных показателей седиментационной устойчивости системы при проведении предварительных лабораторных исследований процесса сгущения [6].

При проведении технологических аудитов действующих ОФ рассмотренные методики позволяют получить качественные данные об устойчивости процесса сгущения реальных пульп без привлечения и использования сложного оборудования.

Исследования агрегативной и седиментационной устойчивости пульпы в дополнение к стандартным методам лабораторных исследований процессов осветления и сгущения позволяют во многих случаях избежать технологических просчетов в разработке водно-шламовых схем сгущения и водооборота и последующих технологических аварий при проектировании новых и модернизации существующих обогатительных фабрик. В этой связи работа начинается (и должна начинаться) с определения оптимума содержания твердого, типа и марки флокулянта, параметров первой и второй стадии флокуляции, необходимости кондиционирования пульпы.

И только после установления оптимума твердого в питании и выбора реагента имеют смысл исследования кинетики процесса с получением реальных значений параметров, позволяющих корректно рассчитать, как процесс, так и сгуститель для его осуществления.

Фундаментальные основы теории сгущения однозначно устанавливают минимум критериев и параметров, необходимых к определению в процессе НИР, без которых невозможно достоверно рассчитать процесс и отдельно взятый сгуститель, таблица 1.

В таблице приведены лишь основные (но далеко не все) параметры, обязательные к определению в процессе лабораторных исследований процесса седиментации. Кроме этого, в зависимости от постановки задачи, отчет по результатам

исследований может содержать данные «каолин-тестирования», температурного теста, электрокинетического теста, тестов на дренирование осадков и т.п. [6, 7, 9].

С учетом современных представлений о теории сгущения, как симбиозе нескольких теорий, алгоритм и используемые расчетные зависимости будут меняться от задачи к задаче в зависимости от того, какие из параметров процесса мы зададим в качестве главных. В этой связи считаем категорически неправильным представления о методике расчета сгущения, как некоторой однозначно прописанной последовательности арифметических вычислений по детерминированным зависимостям.

Таблица 1.

Основные параметры для расчетов процесса сгущения

№	Параметр	Методика	Используется для...
Общие, обязательные			
1	Плотность пульпы	[5]	Проверка соответствия натурной пульпы ТЗ, выбор флокулянта, корректировка ВШС
2	Содержание твердого		
3	Удельный вес твердого		
4	PH жидкой фазы		
5	Плотность жидкой фазы		
6	Грансостав		
Седиментационная устойчивость			
7	Оптимум содержания твердого в питании	[6]	Корректировка принятой ВШС
8	Максимальное содержание твердого в шламе статическое		
9	Максимальное содержание твердого в шламе динамическое		
Выбор флокулянта			
10	Тип и марка	[7]	Корректировка принятой ВШС, расчет и выбор колодцев и системы подачи флокулянта
11	Дозировка		
12	Время первой стадии		
13	Время второй стадии		
14	Скоростной градиент первой стадии		
15	Скоростной градиент второй стадии		
16	Скорость осветления		
17	Максимальное содержание твердого в шламе статическое		
18	Максимальное содержание твердого в шламе динамическое		
19	Содержание твердого в сливе		
Кинетика сгущения			
20	Скорость осветления	[8]	Выбор типа сгустителя, расчет геометрических характеристик чана, расчет привода и системы шламоудаления, корректировка ВШС
21	Скорость сгущения		
22	Максимальное содержание твердого в шламе статическое		
23	Максимальное содержание твердого в шламе динамическое		
24	Содержание твердого в сливе		
25	Время сгущения шлама до заданной степени		
26	Удельная нагрузка по твердому на единицу площади		
27	Общее время процесса		
28	Динамическая вязкость либо показатели растекаемости шлама		

Задача Исследователя – выделить главные факторы, определяющие рассматриваемый процесс, и в соответствии с ними выстроить алгоритмы расчета и проектирования. Определим основные моменты, игнорирование которых приводит к расчетам ошибочным и, вследствие этого, не имеющим практической пользы.

Методики исследований должны быть:

- основаны на базовых научных принципах;
- воспроизводимы;
- однозначно трактуемы;
- подтверждены практикой [10].

Основы расчета сгустителя приведены в [6, 7, 8] и, при условии корректного определения основных параметров процесса, не представляют затруднений.

Общая последовательность расчета едина для сгустителей независимо от их типа. Различия касаются лишь использования отдельных зависимостей для расчета высоты сгустителя и колодцев питания и флокулообразования.

В настоящее время в реальной практике инжиниринговых компаний широко распространен следующий порядок расчета отстойников:

1. Экспериментальное определение скорости уплотнения осадка и построение графической зависимости $h_{ос} = f(t)$.

2. Экспериментальное определение скорости осаждения в лимитирующей зоне с учетом стесненности осаждения.

3. Расчет удельной площади отстойника по нагрузке по твердой фазе (в т/м^{2}ч).

Инженерный расчет отстойника сгустителя или осветлителя включает определение площади осаждения или диаметра аппарата, а также его высоты.

Прежде всего, для возможности расчетов необходимо располагать основными данными о процессе седиментации в соответствии с таблицей 1.

Для получения этих данных необходимо проведение лабораторных исследований в следующей последовательности:

- определение оптимального содержания твердого в пульпе;
- для пульпы с оптимальным содержанием твердого осуществление подбора наиболее эффективного флокулянта;
- для пульпы с оптимальным содержанием твердого и выбранного для процесса флокулянта проведение раздельного моделирования процессов флокуляции, осветления, сгущения с установлением параметров этих процессов, необходимых для дальнейших расчетов промышленной схемы и сгустителей в соответствии с таблицей 1.

Выводы

Согласно теории «Инновационного менеджмента» [11], производственные технологии относятся к сложным системам, изучение которых возможно только при системном подходе. Сущность системного подхода раскрывается в методике его организации, т. е. в выделении объекта системного анализа (вещества, явления, процесса, структуры), границы раздела внешней и внутренней среды объекта,

целевой функции и структуры объекта, описания и критериев оценки состояния объекта, классификации элементов и способах их агрегирования.

Оптимизация процессов сгущения предполагает, как комплексный анализ ситуации (нельзя рассматривать сгуститель отдельно от всей технологической схемы), так и комплексные решения (как конструкторского, так и технологического и организационного характера). Задача Исследователя – выделить главные факторы, определяющие рассматриваемый процесс, и в соответствии с ними выстроить алгоритмы лабораторных исследований, расчета и проектирования.

Список литературы

1. Степаненко А.И. Модернизация и реконструкция обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование / А.И. Степаненко, А.В. Бауман. – Новосибирск : Издательство Сибпринт, 2020. – 44 с. – (Процессы и аппараты обогащения и химической технологии). – ISBN 978-5-94301-811-4. – EDN BXMHYA.
2. Бауман А.В. Гидроциклоны. Теория и практика: учебник // А.В. Бауман.- Новосибирск: Гормашэкспорт, 2018. - 56 с., ил.
3. Бауман А. В. Тонкослойные отстойники. Пластинчатые сгустители и блоки. Новосибирск: Гормашэкспорт, 2014. 18 с.
4. Степаненко А.И., Бауман А.В., Макарова Е.А. Модернизация обогатительных фабрик. Инжиниринг и оборудование // Цветные металлы – 2012 г.: Сборник научных статей / Красноярск: ООО «Версо», 2012. - С. 20-26.
5. Практикум по обогащению полезных ископаемых: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. Н.Г. Бедраня.– М.:Недра, 1991.–526 с.:ил.
6. Бауман, А. В. Анализ агрегативной и седиментационной устойчивости технологических пульп / А. В. Бауман // Обогащение руд. – 2018. – № 2(374). – С. 55-60. – DOI 10.17580/or.2018.02.10. – EDN YWZOQB.
7. Бауман А.В. Сгущение и водооборот. Комплексные решения «НОУ-ХАУ» / А.В. Бауман. - Новосибирск, Гормашэкспорт, 2011. - 52 с.
8. Бауман А.В. Теоретические основы и практика проектирования процессов и аппаратов сгущения рудных пульп / А.В. Бауман, А.И. Степаненко, А.А. Баранова // Обогащение руд. – 2023. – № 1. – DOI 10.17580/or.2023.01.07. – EDN QUENHM.
9. А. А. Соколова, Оптимизация работы участков сгущения путем кондиционирования параметров пульпы питания // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2025), г. Екатеринбург, 29 сентября – 4 октября 2025 г. : материалы международной конференции – Екатеринбург : Изд-во «Форт-Диалог Исеть», 2025 . – 524 с.
10. Соколова, А. А. Технологический аудит и оптимизация схем сгущения и водооборота / А. А. Соколова // Цветные металлы и минералы - 2024 : сборник тезисов докладов двенадцатого международного конгресса, Красноярск, 09–13 сентября 2024 года. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. – С. 912-917. – EDN KWCRJL.
11. С. Д. Ильенкова, Л. М. Гохберг, С. Ю. Ягудин и др. Инновационный менеджмент: Учебник для ВУЗов / под ред. С. Д. Ильенковой – 2-е изд., перераб. и доп. М.:Юнити-Дана, 2003, 343 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

О.И. Кулагина

АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

sn@kolagmk.ru

В настоящее время наблюдается мировая тенденция по снижению качества рудной базы большинства предприятий горно-обогатительного комплекса. Данное обстоятельство не снимает обязательств по выполнению требований соблюдения качественных показателей как готовых рудных концентратов, так и хвостов их обогащения. Для обеспечения объёмов и качества рудного сырья предприятия осуществляют добычу на все более глубоких горизонтах.

Исключением не является ПАО «ГМК «Норильский никель». Так в шахте «Глубокая» рудника «Скалистый» Заполярного филиала Норникеля глубина вентиляционного и скипового стволов достигает более 2050 метров при залегании рудного тела на отметке минус 1650 метров, на руднике «Северный» АО «Кольская ГМК» приступили к вскрытию и отработке на участке минус 440 метров с откаточным горизонтом минус 730 метров. В дальнейшем в АО «Кольская ГМК» планируется разработка на более глубоких горизонтах до минус 1400 метров.

Технологии переработки руд вынуждены адаптироваться к сырью все худшего качества: руд, характеризующихся сложным минеральным составом, тонкой вкрапленностью полезных компонентов, низким их содержанием и сходными технологическими характеристиками минералов. В АО «Кольская ГМК» ведется постоянный контроль за качеством рудного сырья, продуктов обогащения, с определением причин отклонения от регламентируемых показателей, в частности исходного питания и отвальных хвостов.

В данной работе приведены результаты минералогических исследований питания и отвальных хвостов, согласно которым определено, что основные потери ценных минералов с отвальными хвостами обогатительной фабрики АО «Кольская ГМК» связаны с их весьма тонкими включениями в составе многофазных сростков и со шламистыми частицами свободной формы, размер которых не превышает 10 мкм.

Ключевые слова: *медно-никелевые руды; флотация; хвосты обогащения; потери ценных компонентов; минералогический анализ; Кольская ГМК; пентландит; Печенгское рудное поле*

MINERALOGICAL STUDIES OF CONCENTRATES FROM THE CONCENTRATION PLANT OF JSC “KOLSKAYA GMK”

O.I. Kulagina

JSC “Kolskaya GMK,” Monchegorsk, Russia

sn@kolagmk.ru

Currently, there is a global trend toward a decline in the quality of the ore reserves at most enterprises in the mining and processing sector. This circumstance does not relieve enterprises of their

obligation to comply with quality standards for both finished ore concentrates and their processing tailings. To ensure sufficient volumes and quality of ore raw materials, enterprises are mining at increasingly deeper levels.

PAO "GMK Norilsk Nickel" is no exception. For example, at the "Glubokaya" shaft of the "Skalisty" mine in Norilsk Nickel's Zapolyarny Branch, the depth of the ventilation and skip shafts exceeds 2,050 meters, with the ore body lying at a depth of minus 1,650 meters; at the "Severny" mine of JSC "Kola MMC," work has begun on stripping and mining at the minus 440-meter level, with a haulage level at minus 730 meters. In the future, Kola MMC plans to expand mining operations to deeper levels down to minus 1,400 meters.

Ore processing technologies are forced to adapt to raw materials of increasingly poor quality: ores characterized by complex mineral composition, fine dispersion of valuable components, low concentrations of these components, and similar technological characteristics of the minerals. At Kola MMC, the quality of ore feedstock and beneficiation products is continuously monitored to identify the causes of deviations from specified parameters, particularly for the feed and tailings.

This paper presents the results of mineralogical studies of feed and tailings, which determined that the main losses of valuable minerals in the tailings from the Kola MMC JSC "Kola MMC" are associated with their extremely fine inclusions within multiphase intergrowths and with free-form sludge-like particles no larger than 10 μm.

Keywords: *copper-nickel ores; flotation; tailings; loss of valuable components; mineralogical analysis; Kola MMC; pentlandite; Pechenga ore field*

Введение

Сульфидные медно-никелевые месторождения составляют основу минерально-сырьевой базы ведущих стран производителей никеля. Крупнейшими мировыми рудными районами являются Норильский район [1, 2] и рудный район Садбери [3], при этом месторождения Норильского района вдвое богаче медью. Если говорить только о промышленных месторождениях сульфидных никелевых руд, третьим в мире по запасам, после Норильска и Садбери, является месторождение Джинчуан, далее следуют: Печенга, Томпсон, Маунт Китс, Камбалда. [4].

Главными рудными минералами Печенгского рудного поля являются пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит. Абсолютно преобладающим является пирротин – до 75% от общего количества сульфидов. Количество пентландита колеблется от 10% до 25%, халькопирита – от 5% до 15%, магнетита – от первых процентов до 60% в сильно измененных сульфидных вкрапленниках. Второстепенные рудные минералы представлены макинавитом, валериитом, кубанитом, никелином, кобальтином, пиритом, сфалеритом, борнитом, галенитом, гесситоми сульфоарсенидами. Доля второстепенных сульфидных минералов в общей массе сульфидов составляет первые проценты. Из них небольшие концентрации могут образовывать маккинавит и кубанит (во вкрапленных рудах) до 10% от суммы сульфидов и пирит (в прожилково-вкрапленных рудах в туфогенно-осадочных породах) – до 15% от суммы сульфидов [5].

Силикатная составляющая руд представлена измененными перидотитами и серпентинитами, в составе которой преобладают оливин с минералами группы серпентинов (лизардит, хризотил, антигорит), моноклинный пироксен, роговая обманка, актинолит, тремолит, тальк, хлорит, карбонаты, кварц, альбит, серицит, и, частично, минералами вмещающих туфогенно-осадочных пород.

На Обогатительной фабрике АО «Кольская ГМК» основными измельчающими аппаратами являются барабанные механические мельницы мокрого измельчения с мелющими телами (шарами). Измельченная руда после мельницы является неоднородным по крупности продуктом. Кроме того, в крупных классах присутствует значительное количество нераскрытых сростков ценных минералов с пустой породой. Направлять такой продукт непосредственно на дальнейший передел обогащения нецелесообразно. Поэтому измельченную руду направляют на гидравлическую классификацию, которая позволяет разделить измельченную руду по крупности: слив классификации (мелкие частицы) - продукт, который направляется на флотацию, и пески (крупные частицы), которые возвращаются в измельчение.

Описание минералогических исследований продукта «слив классификации»

В рамках сопровождения действующей технологии на Обогатительной фабрике, ежедекадно специалистами лаборатории обогащения научно-исследовательской лаборатории (пл. Заполярный) выполняются минералогические исследования продуктов обогащения (сливы классификации и отвальные хвосты). Исследования направлены на изучение характеристик сырья (минеральный состав, особенности вкрапленности минералов, степень замещения), поступаемого в переработку на фабрику и выявление причин потерь цветных металлов с отвальными хвостами в части минералогии.

На минералогические исследования пробы продуктов поступают в сухом виде (порошковая форма), предварительно рассеянные на лабораторном прецизионном аппарате (Циклосайзер) для быстрого и точного определения распределения частиц по классам крупности.

Подготовка проб для минералогических исследований осуществляется посредством изготовления препаратов (аншлифы) каждого класса крупности и дальнейшей их шлифовки и полировки. Наиболее простой способ подготовки проб заключается в том, что эпоксидная смола заливается в пластиковую форму и затем на ее поверхность насыпаются зерна, которым позволяют опуститься на дно. Для получения качественного минералогического анализа проб продуктов обогащения главную роль играет изготовление полированных поверхностей препаратов, свободных от царапин, рельефа, а также термальных и механических изменений (рисунок 1). Некачественно подготовленный препарат делает невозможным определение основных свойств рудных минералов.



Рис. 1. Внешний вид минералогических препаратов (аншлифов).

Минералогический анализ по фракциям выполнен в отражённом свете с использованием оптического микроскопа Olympus BX53 исследовательского типа с анализатором фрагментов микроструктуры твёрдых тел «Минерал С7» для технологической минералогии. Дополнительно используется нейронная сеть для определения «слабоотражающих минералов».

В таблицах 1 и 2 представлены результаты рассева проб сливов классификации и отвальных хвостов на Циклосайзере (средние значения результатов за 2025 год).

Таблица 1.

Распределение элементов после рассева проб сливов классификации на Циклосайзере.

Наименование	Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание Ni, %	Распределение Ni, %
Сливы классификации 1 стадии, 1,2,3 секций ОФ	+0,071	59,56	0,424	53,23
	-0,071+0,045	3,92	0,769	6,14
	-0,045+0,030	5,97	0,350	3,90
	-0,030+0,020	4,89	0,426	3,89
	-0,020+0,015	4,25	0,566	3,57
	-0,015+0,012	3,18	0,673	3,54
	-0,012	18,23	0,704	25,73

Таблица 2.

Распределение элементов после рассева проб отвальных хвостов на Циклосайзере.

Наименование	Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание Ni, %	Распределение Ni, %
Отвальные хвосты 1,2,3 секций ОФ	+0,071	23,94	0,248	28,07
	-0,071+0,045	7,15	0,191	11,08
	-0,045+0,030	12,1	0,170	10,36
	-0,030+0,020	10,33	0,153	7,31
	-0,020+0,015	7,15	0,144	5,55
	-0,015+0,012	4,66	0,138	3,18
	-0,012	34,67	0,193	34,54

Таблица 3.

Распределение минеральных сростков пентландита в классах крупности и в целом по продукту «сливы классификации» (средние значения).

Минеральные сростки для пентландита	Распределение пентландита по типам сростков в классах, %										Продукт в целом
	+0,071 мм		-0,071+0,045 мм		-0,045+0,020 мм		-0,020+0,012 мм		-0,012 мм		
	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	
Pn	23,81	14,62	72,88	5,06	32,79	10,38	4,64	1,47	11,10	3,51	35,04
Pn+Sulf	1,20	0,74	0,50	0,03	0,00	0,00	1,70	0,54	0,11	0,03	1,34
Pn+Sil	20,02	12,29	6,36	0,44	5,51	1,75	2,49	0,79	1,22	0,39	15,65
Pn+Mag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Pn+Mag+Sil	54,97	33,75	20,26	1,41	27,90	8,83	8,89	2,81	3,64	1,15	47,96
Сумма	100,00	**61,40**	100,00	**6,94**	66,21	**20,96**	17,72	**5,61**	16,07	**5,09**	**100,0**

Таблица 4.

Распределение минеральных сростков пентландита в классах крупности и в целом по продукту «отвальные хвосты» (средние значения).

Минеральные сростки для пентландита	Распределение пентландита по типам сростков в классах, %										Продукт в целом
	+0,071мм		-0,071+0,045мм		-0,045+0,025мм		-0,025+0,010мм		-0,010мм		
	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	
Pn	0,00	0,00	3,15	0,38	0,00	0,00	2,43	1,64	12,85	8,69	10,71
Pn+Sulf	0,50	0,10	0,40	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
Pn+Sil	30,33	6,13	32,35	3,95	18,76	12,68	12,19	8,24	1,21	0,82	31,81
Pn+Mag	1,87	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	3,61	2,44	0,00	0,00	2,82
Pn+Mag+Sil	67,30	13,59	64,10	7,82	31,55	21,33	15,20	10,27	2,20	1,49	54,50
Сумма	100,00	**20,20**	100,00	**12,20**	50,31	**34,01**	33,43	**22,60**	16,26	**10,99**	**100,0**

Таблица 5.

Распределение минеральных сростков халькопирита в классах крупности и в целом по продукту «сливы классификации» (средние значения).

Минеральные сростки для халькопирита	Распределение халькопирита по типам сростков в классах, %						Продукт в целом
	+0,071 мм		-0,071+0,045 мм		-0,045 мм		
	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	
Ccp	40,46	24,84	42,12	2,92	28,81	9,12	36,89
Ccp+Sulf	0,80	0,49	0,50	0,03	0,89	0,28	0,81
Ccp+Sil	24,96	15,33	44,27	3,07	5,68	1,80	20,20
Ccp+Mag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ccp+Mag+Sil	33,78	20,74	13,11	0,91	64,62	20,46	42,11
Сумма	100,00	**61,40**	100,00	**6,94**	100,00	**31,66**	100,0

Таблица 6.

Распределение минеральных сростков халькопирита в классах крупности и в целом по продукту «отвальные хвосты» (средние значения).

Минеральные сростки для халькопирита	Распределение халькопирита по типам сростков в классах, %						Продукт в целом
	+0,071 мм		-0,071+0,045 мм		-0,045 мм		
	от класса	от продукта	от класса	от продукта	от класса	от продукта	
Ccp	0,00	0,00	25,76	3,14	15,48	10,46	13,61
Ccp+Sulf	0,30	0,06	0,20	0,02	2,56	1,73	1,82
Ccp+Sil	39,32	7,94	36,74	4,48	62,44	42,21	54,63
Ccp+Mag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,55	0,55
Ccp+Mag+Sil	60,38	12,20	37,30	4,55	18,70	12,64	29,39
Сумма	100,00	**20,20**	100,00	**12,20**	100,00	**67,60**	100,0

Продукт «слив классификации», как правило, характеризуется наиболее богатым по наличию сульфидной массы (пирротин, пентландит, халькопирит) в сравнении

с отвальными хвостами. В среднем на долю сульфидов в сливах приходится около 5,5%, в отвальных хвостах около 2,1%.

Минералы в сливах присутствуют в различных морфологических разновидностях (формах): в свободной форме – раскрытые зерна и в сростках (бинарные, полиминеральные). В среднем доля раскрытых зерен пентландита в сливах составляет 29,38% от 100% исходного продукта. Распределение раскрытых частиц сульфида по классам крупности неравномерное, наибольшее их количество встречается в более тонких фракциях (классах крупности -0,045+0,010 мм), данный фактор обуславливается морфологической контрастностью шихты и типом руд, поступивших в переработку (легкоизмельчаемые, трудноизмельчаемые).

Оставшаяся часть пентландита представлена включениями различной размерности в составе сростков. Характер срастаний определяется исходной шихтой (руда), поступаемой в переработку на ОФ, таким образом типы сростков с основным ценным компонентом представлены несколькими морфологическими разновидностями (таблицы 3-6).

По результатам исследований в течение 2025 года в продукте «сливы классификации» отмечается преобладание полиминеральных сростков (пентландит/халькопирит с магнетитом, силикатом, пирротином), в среднем доля таких сростков составляет 40-45% от 100% исходного продукта. Как правило, ценный минерал в таких агрегатах находится в закрытой форме (не имеет свободной поверхности), что впоследствии осложняет процесс извлечения ценных компонентов в готовый продукт (концентрат) и вызывает повышенные потери сульфидов с отвальными хвостами.

В меньшем объеме в составе сростков пентландит отмечается в сочетании с силикатными минералами, в среднем доля таких сростков составляет 15-18%, статистика показывает, что размер пентландита в подобных агрегатах преимущественно сосредоточен в диапазоне 30-45 мкм. На долю сульфидных сростков (пентландит + пирротин/ пентландит + халькопирит) в среднем приходится коло 4,5-5,0%, в таких агрегатах пентландит чаще представлен зернами со свободной поверхностью на 30-50%, наличие таких сростков для процесса обогащения является благоприятным условием, имеется возможность при доизмельчении исходного сырья увеличить количество раскрытых сульфидов для флотации.

Отвальные хвосты, как правило, по минеральному составу идентичны сливам классификации, но по химическому составу и объемной доле содержащихся минералов значительно обеднены. По результатам химического анализа содержание никеля в отвальных хвостах может варьировать от 0,156 до 0,250 %, такой диапазон значений обусловлен контрастной изменчивостью поступаемого сырья

(в зависимости от сорта руды), характером потерь ценных компонентов и производственными причинами.

Основными видами потерь сульфидных минералов с отвальными хвостами являются:

- сростки пентландита/халькопирита с пустой породой;
- сростки пентландита/халькопирита с труднофлотируемым пирротином;
- сростки пентландита/халькопирита с магнетитом;
- с раскрытыми зернами пентландита и халькопирита.

Минералогические исследования продукта «отвальные хвосты» показали, что около 47% приходится на тонковкрапленные частицы сульфидов (менее 10 мкм) как в свободной форме, так и в составе вышеперечисленных сростков. Причиной высокого содержания неизвлекаемой формы сульфидной массы может быть, как состав исходной шихты, так и нарушения в технологическом процессе (увеличенное время измельчения руды), снижение объемов переработки.

На рисунках 2, 3 представлен минералогический состав продуктов обогащения со средними значениями доли минералов в целом по продукту.

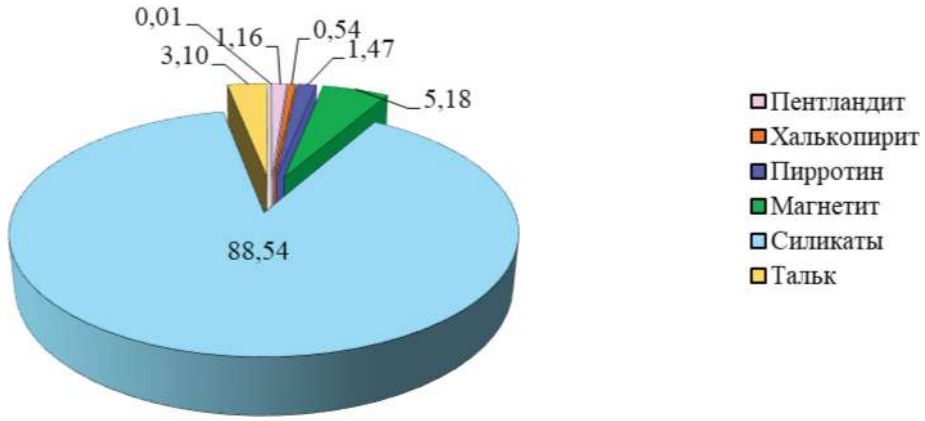


Рис. 2. Минералогический состав продукта «Слив классификации ОФ».

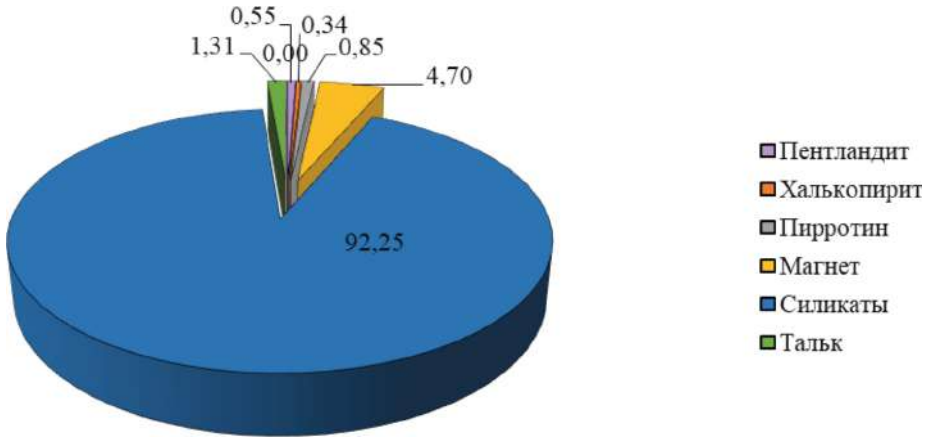


Рис. 3. Минералогический состав продукта «Отвальные хвосты ОФ».

Минералогические исследования показывают, что в течение 2024-2025гг. основные потери ценных минералов с отвальными хвостами ОФ связаны с их весьма

тонкими включениями в составе многофазных (сложных) сростков и со шламистыми частицами свободной формы (раскрытые зерна), размер которых не превышает 10 мкм. На сегодняшний день данная проблема для обогатительного производства является серьезной. Для ее решения ведётся непрерывная работа по подбору реагентного режима на процессе флотации с использованием новых перспективных образцов реагентов, осуществляется изменение топологии технологической схемы обогащения с получением дополнительных продуктов, а также проводится ряд промышленных и лабораторных испытаний, направленных на повышение качественных показателей обогащения, в том числе снижения потерь ценных компонентов с отвальными хвостами.

Список литературы

1. Изменение ресурсной базы производства тяжелых цветных металлов на примере меди и никеля / Л. В. Крупнов, Д. О. Мидюков, М. С. Дациев, В. Б. Ильин // Горный журнал. – 2024. – № 3. – С. 10-16. – DOI 10.17580/gzh.2024.03.01. – EDN JEGBBE.
2. Крупнов, Л. В. Направления поддержания сырьевой базы медно-никелевой подотрасли / Л. В. Крупнов, Д. О. Мидюков, П. В. Малахов // Обогащение руд. – 2022. – № 2. – С. 37-41. – DOI 10.17580/or.2022.02.06. – EDN UIUKHE.
3. Keays Reid, Lightfoot Peter. (2020). Mafic intrusions in the footwall of the Sudbury Igneous Complex: Origin of the Sudbury impact melt sheet and its associated ore deposits. Ore Geology Reviews. 120. 103435. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103435.
4. А.Дж. Налдретт «Magmatic sulfide deposits geology, geochemistry and exploration / Anthony J. Naldrett. – Berlin [etc.] : Springer, cop. 2004. – XVII, 727 с. ил., карт.; 24. – ISBN 3-540-22317-7
5. Перспективы применения флотации струйного типа с интенсивным напорным перемешиванием трехфазной пульпы в условиях Норильской обогатительной фабрики ООО «Медвежий ручей» / Т. А. Акулова, А. В. Лебедок, И. А. Ананко, А. А. Павлов // Цветные металлы. – 2025. – № 6. – С. 19-23. – DOI 10.17580/tsm.2025.06.03. – EDN QLEGIL.
6. Amelunxen Peter, Akerstrom Brandon. Froth Flotation's Newest Machines: How Much Better Are They? Mining Metallurgy & Exploration. 2024; 41(6):3439–49. DOI:10.1007/s42461-024-01127-7.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ И ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

А.И. Юрьев, А.В. Артаева*

Филиал Международной компании Акционерного общества «АРЕАЛ»
в г. Москве, Москва, Россия
YurevAI@areal.ru

Разработана и испытана в условиях действующей исследовательской лаборатории система дистанционной регистрации и анализа флотационного эксперимента. Система обеспечивает: взаимосвязь с рабочим листом эксперимента, параллельную двухкамерную фиксацию эксперимента с последующим автоматическим анализом характеристик флотационной пены (цвет, размер и время жизни пузырьков) и формированием соответствующего отчета.

Ключевые слова: *система визуализации; лабораторные исследования; флотация; цифровая обработка результатов; дистанционная регистрация; флотационный эксперимент; характеристики флотационной пены; автоматический анализ*

DEVELOPMENT OF A VISUALIZATION SYSTEM FOR LABORATORY STUDIES OF THE FLOTATION PROCESS AND DIGITAL PROCESSING OF RESULTS

A.I. Yuryev, A.V. Artaeva*

Moscow Branch of the International Company JSC “AREAAL”, Moscow, Russia
YurevAI@areal.ru

A system for remote recording and analysis of flotation experiments has been developed and tested under the conditions of an operating research laboratory. The system provides: integration with the experimental worksheet, parallel two-chamber recording of the experiment followed by automatic analysis of flotation froth characteristics (color, size, and lifetime of bubbles) and generation of a corresponding report.

Keywords: *visualization system; laboratory studies; flotation; digital data processing; remote registration; flotation experiment; flotation foam characteristics; automatic analysis*

Международная компания Акционерное общество «Ареал» (ранее - «Хайлэнд Голд») - российская горно-металлургическая компания, занимающаяся разработкой месторождений цветных, редкоземельных и драгоценных металлов в Сибири, на Дальнем Востоке России и в Арктике. Предприятия и сервисные подразделения

группы находятся в 11 регионах страны. Основные производственные центры сосредоточены в Забайкальском, Камчатском и Хабаровском краях, Республике Бурятия и Чукотском автономном округе.

В г. Чита располагается технологическая лаборатория ООО «Восток ГеоСервис Партнер» (далее по тексту ТЛ ООО «ВГСП»), являющегося исследовательским подразделением Компании, в которой осуществляется полный цикл обогатительно-металлургических исследований.

Основной целью нашей работы являлось снижение затрат на проведение лабораторных флотационных экспериментов за счёт внедрения инструментов дистанционного наблюдения и анализа.

Флотация является одним из наиболее распространённых и технологически эффективных методов обогащения полезных ископаемых [1]. В современной горнодобывающей промышленности данный процесс широко применяется при переработке руд.

Флотация представляет собой сложный гетерогенный процесс, в котором одновременно протекают гидродинамические, физико-химические и электрохимические явления. В основе процесса лежат поверхностные эффекты, возникающие на границе раздела фаз (поверхность минерала | раствор).

Важнейшей характеристикой поверхности минералов является её смачиваемость [2]. Подавляющее большинство природных минералов смачиваются водой и без специальной подготовки не могут быть разделены методом флотации. Подготовка природных минералов к флотационному обогащению кроме операций дробления, измельчения и приготовления водных суспензий включает стадию обработки суспензий специальными реагентами, которые избирательно адсорбируются на поверхности раздела фаз и изменяют поверхностные свойства минералов и воды.

Основной акт флотации – это закрепление минеральной частицы на пузырьке воздуха.

В процессе флотации пузырек воздуха минерализуется благодаря прилипанию к нему большого количества минеральных частиц, образуя тем самым флотационную пену.

Флотационная пена является рабочей зоной, в которой завершается перенос гидрофобных минеральных частиц из объёма пульпы в пенный продукт. Если столкновение частицы с пузырьком и её закрепление относятся к начальным актам флотации, то устойчивое удержание агрегата и его вывод из аппарата определяются свойствами пенного слоя. Поэтому пена рассматривается не как побочный результат аэрации, а как самостоятельный технологический фактор, влияющий на извлечение полезного компонента и качество концентрата.

К основным характеристикам флотационной пены относятся высота пенного слоя, время жизни и крупность пузырьков, минерализованность (определяемая обычно по цвету пены). На формирование пены влияют реагентный режим, плотность пульпы, крупность материала, солевой состав воды, температура и значение pH.

В лабораторных условиях флотацию ведут во флотомашинах периодического действия объёмом от 0,5 до 12 литров. В процессе исследований определяют оптимальные значения расхода реагентов, времени флотации, плотности пульпы, интенсивности аэрации и значения pH среды. Для каждого типа руды разрабатывают индивидуальный реагентный режим. При этом важна минимизация влияния на результаты эксперимента «человеческого фактора».

В последние годы для контроля технологического процесса флотации активно внедряются методы компьютерного зрения [3, 4].

Типовая промышленная система машинного зрения для флотации включает видеокамеру, стабильный источник освещения, защитный кожух, вычислительный модуль и программный блок обработки изображений. Видеопоток разбивается на кадры, после чего выполняются предобработка, подавление шумов, коррекция освещения, выделение границ пузырьков и расчет числовых признаков. В отличие от обычной видеозаписи, такая система формирует не только архив наблюдений, но и временной ряд параметров процесса [5].

На ранних этапах развития таких систем использовались классические алгоритмы цифровой обработки изображений: пороговая сегментация, выделение контуров, оператор Canny, морфологические операции, водораздел, анализ цветовых гистограмм и текстурные признаки. Их недостатком является чувствительность к освещению, бликам, загрязнению защитного стекла, изменению масштаба и неоднородности поверхности пены. Поэтому в современных решениях классические методы часто дополняются адаптивной коррекцией изображения и машинным обучением [6].

Практические примеры внедрения показывают, что системы машинного зрения чаще всего применяются не как самостоятельный регулятор, а как элемент информационной поддержки оператора или верхнего уровня автоматизированного управления. Программа рассчитывает признаки пены, сравнивает их с эталонными диапазонами и передает рекомендации по изменению расхода воздуха, уровня пульпы, дозировки пенообразователя или скорости съема. Окончательное решение остаётся за оператором, но оно принимается уже не по субъективному визуальному впечатлению, а с опорой на количественные данные.

С развитием вычислительных мощностей увеличилось число работ, в которых применяются нейронные сети и методы глубокого обучения [7, 8]. Такие модели

используются для классификации состояния пены, прогноза технологических показателей и выявления отклонений от нормального режима. Их преимуществом является способность учитывать сложные сочетания признаков, которые трудно задать вручную.

Однако все описанные выше технические решения были разработаны для промышленных флотационных процессов и как уже указывалось выше, их задачей является поддержание стационарных условий флотации и сигнализация оператору при выходе технологии за границы заданных параметров процесса. Компьютерное зрение для контроля лабораторных флотационных исследований должно решать гораздо более широкий спектр задач: необходимо объединить видеофиксацию опыта, регистрацию действий оператора, обработку изображений пенного слоя, накопление статистических данных, их автоматизированный анализ и формирование итоговых материалов.

Нами флотационный опыт рассматривался как объект цифровой регистрации. Программная система должна была фиксировать ход процесса без вмешательства в технологический режим. Поэтому основными регистрируемыми данными являлись видеопотоки с поверхности пенного слоя, и общего вида рабочего места, фиксировавшие время начала и окончания операций, события добавления реагентов и сдвижки пены пеногоном, снимки характерных состояний пены и результаты автоматической обработки изображений. Содержание металлов и химический состав продуктов определялись в аналитической лаборатории и присоединялись к цифровой записи опыта на стадии итоговой обработки.

В состав экспериментальной установки (Рисунок 1) входили лабораторная флотационная машина, две цифровые видеокамеры, компьютер под управлением Windows дооснащенный разработанным нами ПК, элементы крепления камер. Для переноса собранных материалов использовался внешний накопитель. Камеры подключались к компьютеру и определялись операционной системой как устройства видеозахвата. ПК получал перечень доступных устройств и открывала выбранный источник средствами Emgu CV и DirectShow.

Одна камера устанавливалась над зоной образования и съема пены, вторая фиксировала общий вид рабочего места. Положение камер выбиралось таким образом, чтобы в кадр камеры I попадала репрезентативная часть поверхности, а изменение положения оборудования и действия оператора не перекрывали область наблюдения. Для сохранения постоянного масштаба камера фиксировалась на время всего опыта. Оптическую ось располагали по возможности перпендикулярно поверхности пены, поскольку наклон приводит к перспективному искажению размеров объектов.

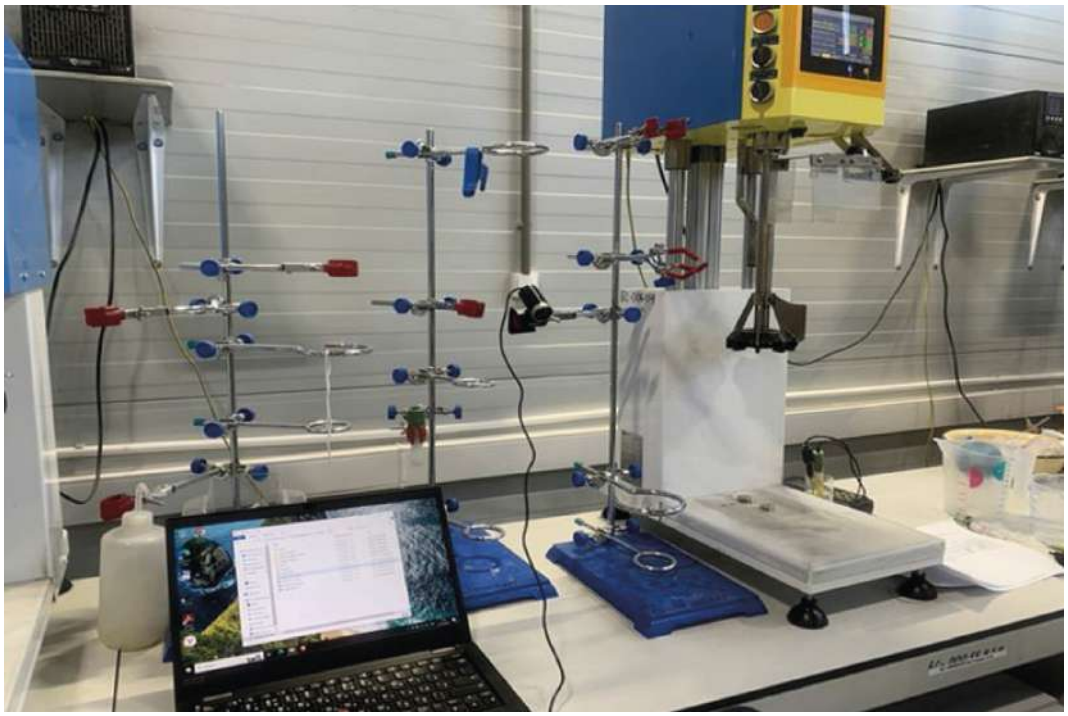


Рис. 1. Экспериментальная установка

Особое внимание уделялось освещению. Прямой свет образует блики и тени, которые влияют на выделение границ. Поэтому перед запуском проверялись равномерность освещения, резкость изображения и положение наблюдаемой области. Настройки камеры и параметры алгоритма сохранялись для обеспечения сопоставимости данных в пределах серии.

Камера II была установлена так, чтобы фиксировать действия оператора.

Первоначальная версия ПК была создана как единый функциональный прототип, в котором управление интерфейсом, камерами, анализом и базой данных было сосредоточено в основной форме. Такой подход позволил оперативно реализовать и проверить полный пользовательский сценарий. По мере расширения функциональности была выполнена модульная переработка: видеозахват, обработка, хранение данных, отчетность и журналирование были выделены в самостоятельные сервисы. В результате повысилась сопровождаемость кода и появилась возможность независимо развивать отдельные компоненты системы.

Отчеты эксперимента содержат: статистику измерений, жизненный цикл контуров, статистику и листы с графиками. Для каждого измерения рассчитываются средняя площадь, эквивалентный радиус, средние цветовые характеристики и количество объектов.

График среднего радиуса демонстрирует автоматическое преобразование массива отдельных контуров в временную зависимость, пригодную для сопоставления с технологическими событиями (Рисунок 2).

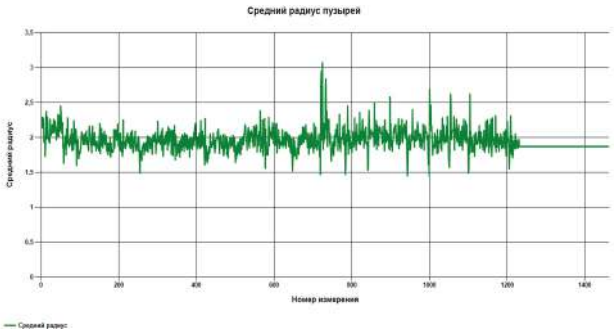


Рис. 2. Изменение среднего радиуса пузыря в ходе опыта

Количество контуров (Рисунок 3) характеризует интенсивность выделения объектов алгоритмом в различные периоды опыта.

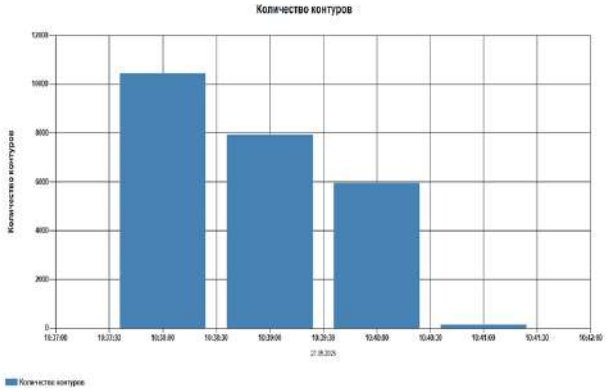


Рис. 3. Количество зарегистрированных контуров по минутам опыта

Этот показатель зависит от структуры пены, масштаба изображения и параметров обработки, поэтому его сопоставление между сериями выполняется при одинаковой конфигурации камеры и алгоритма. В пределах одного опыта он может использоваться для анализа динамики процесса.

Время жизни (Рисунок 4) отражает устойчивость сопровождения выделенных контуров.

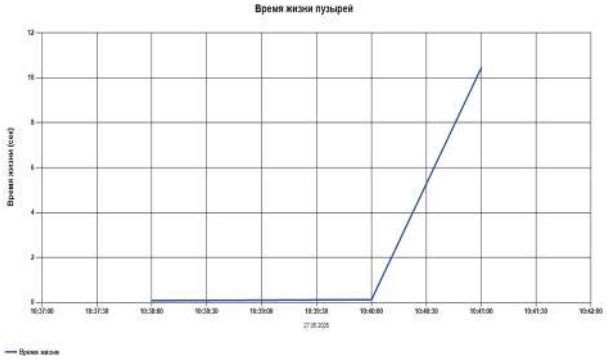


Рис. 4. Среднее время жизни пузырей по минутам

На данном этапе этот параметр рассматривается как программная характеристика последовательности кадров. Для его использования в качестве физической

характеристики пузырьков требуется отдельная валидация на размеченном видеоматериале. Такое разграничение позволяет корректно интерпретировать результаты без снижения ценности реализованной системы регистрации.

Разработанный ПК прошел трехэтапную апробацию в ТЛ ООО «ВГСП», включавшую межэтапные стадии доработки. По результатам третьего этапа испытаний программа продемонстрировала адекватный уровень распознавания флотационных пузырьков и анализа процесса пенообразования. Подтверждена работоспособность основного вычислительного модуля: получение изображения, выделение объектов, расчет характеристик пенного слоя и сохранение результатов. Вместе с тем признано, что обработка программой параллельной видеофиксации действий флотатора в периоды агитации, операций добавления реагентов и съема пены требует доработки в части автоматизированного распознавания и представления отдельных стадий опыта в общей временной последовательности.

Работа по совершенствованию ПК в настоящее время продолжается. Плановый срок завершения работы – 4 кв. 2026 г.

Список литературы

1. Глембоцкий В.А., Классен В.И., Плаксин И.Н. Флотационные методы обогащения. - М.: Недра, 1981. – 304 с.
2. Юрьев А.И., Нафталь М.Н., Набойченко С.С. и др. Применение поверхностно-активных веществ в обогатительных и металлургических процессах. Книга 1. - Норильск: РИО ФГБОУ ВПО «НИИ», 2017. - 148 с.
3. Bradski G., Kaehler A. Learning OpenCV: Computer Vision with the OpenCV Library. - Sebastopol: O'Reilly Media, 2008. - 555 p.
4. Aldrich C., Marais C., Shean B.J., Cilliers J.J. Online monitoring and control of froth flotation systems with machine vision: A review // International Journal of Mineral Processing. – 2010. - Vol. 96, № 1-4. - P. 1-13.
5. Moolman D.W., Aldrich C., Van Deventer J.S.J., Stange W.W. The significance of flotation froth appearance for machine vision control // Minerals Engineering. – 1996. – Vol. 9, № 6. – P. 641–654.
6. Moolman D.W., Aldrich C., Van Deventer J.S.J., Stange W.W. Digital image processing as a tool for on-line monitoring of froth in flotation plants // Minerals Engineering. – 1994. – Vol. 7, № 9. – P. 1149–1164.
7. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. – М.: Техносфера, 2012. – 1104 с.
8. Szeliski R. Computer Vision: Algorithms and Applications. 2nd ed. – Cham: Springer, 2022. – 925 p.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ВЫБОР ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ

*И.В. Кунилова**, *А.А. Лавриненко, И.О. Крылов, Я.М. Шимкунас*

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия

kunilova_i@ipkonran.ru

В работе исследована эффективность процессов выделения углеродсодержащего и железосодержащего продуктов из золошлаковых отходов (ЗШО) от низкотемпературного сжигания различных углей. Для ЗШО с большим выходом крупных фракций, содержащих недожог, получен углеродсодержащий продукт с максимальным качеством. Получение железосодержащего концентрата магнитной сепарацией возможно при условии наличия магнитных минеральных фаз железа. При уменьшении крупности частиц извлечение железа в концентрат снижается: с 90 % для фракции 0,63-1 мм до 40 % для фракции 0,04-0,071 мм. Для ЗШО с повышенным содержанием алюминия и редких металлов показана возможность термохимического выделения ценных компонентов в раствор.

Ключевые слова: *золошлаковые отходы; низкотемпературное сжигание углей; процессы обогащения; углеродсодержащий продукт; железосодержащий концентрат; магнитная сепарация; фракционный состав; термохимическое выделение*

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF ASH-SLAG WASTE FROM LOW-TEMPERATURE COAL INCINERATION ON THE SELECTION OF ENRICHMENT PROCESSES

*I.V. Kunilova**, *A.A. Lavrinenko, I.O. Krylov, Ya.M. Shimkunas*

Academician N.V. Melnikov Institute for Problems of Comprehensive Subsurface Development of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

kunilova_i@ipkonran.ru

This paper examines the efficiency of processes for separating carbon- and iron-containing products from bottom ash waste (BAW) from the low-temperature combustion of various coals. For BAW with a high yield of coarse fractions containing unburned particles, a carbon-containing product of the highest quality was obtained. Obtaining an iron-containing concentrate by magnetic separation is possible provided magnetic mineral phases of iron are present. With decreasing particle size, iron recovery into concentrate decreases: from 90% for the 0.63-1 mm fraction to 40% for the 0.04-0.071 mm fraction. For BAW with increased aluminum and rare metal content, the possibility of thermochemical separation of valuable components into solution was demonstrated.

Keywords: *ash and slag waste; low-temperature coal combustion; beneficiation processes; carbon-containing product; iron-containing concentrate; magnetic separation; fractional composition; thermochemical recovery*

Введение

Золошлаковые отходы (ЗШО) от сжигания углей относятся к многотоннажным минеральным техногенным отходам сложного многокомпонентного состава. Доля их утилизации, согласно Энергетической стратегии России до 2050 г., должна достичь 50 % от ежегодного объема образования к 2035 году и 90 % - к 2050 году. При объемах образования 15-20 млн т в год достигнутый к 2023 году показатель утилизируемого годового объема 31 % (5,3 млн т) может показаться неплохим. Однако количество накопленных золошлаковых отходов в России составляет, по разным оценкам, от 1,3 до 1,5 млрд т, и является колоссальным. Основная экологическая проблема данных отходов, относящихся, в основном, к V классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 (практически неопасные), заключается в отчуждении огромных площадей, а также в угрозе загрязнения окружающей среды в результате пыления и проникновения водорастворимых форм токсичных элементов в водную среду и почву.

Золошлаковые отходы потенциально могут являться недорогим местным сырьем минеральных соединений кремния, алюминия, железа, а также органического углерода, возможно, ценных микроэлементов. Разное происхождение угля для сжигания (марки и месторождения), используемые технологии сжигания и удаления золы и шлака обусловливают неоднородность элементного и минералогического состава образующихся отходов. В результате для золошлаковых отходов практически каждого объекта теплоэлектроэнергетики требуется разрабатывать свою технологию доведения свойств до требуемых кондиций при применении в качестве замены природного материала с получением сертификата. Это является технологической причиной замедленного перевода золошлаковых отходов в золошлаковые материалы.

Золошлаковые отходы из слоевых топок образуются в результате низкотемпературного (1100-1300 °С) по сравнению с мощными теплоэлектростанциями процесса сжигания различных, обычно местных, углей. Целью данного исследования являлось установление влияния состава золошлаковых отходов от низкотемпературного сжигания различных углей на эффективность процессов выделения полезных компонентов.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны три пробы золошлаковых отходов, отличающихся составом угля, температурой сжигания и условиями золоудаления.

Нумерация проб: 1 - от сжигания каменных углей марки ГЖ; 2 - от сжигания бурых углей марки Б3; 3 - от сжигания каменных углей марки Д.

Результаты исследования и их обсуждение

Элементный состав проб приведен в табл.1. Все исследуемые ЗШО имеют содержание CaO более 10 % и относятся к основному типу, однако ЗШО пробы №2 от сжигания бурых углей выделяется его максимальным содержанием. Наиболее высококремнистыми являются ЗШО пробы №3 в них также содержится наибольшее количество алюминия. Содержание железа в ЗШО пробы №1 значительно выше, чем в ЗШО проб №2 м №3 и является не типичным. Повышенное содержание примесей, вредных для последующего использования в строительных целях, установлено для ЗШО №1 (содержание серы и недожженного углерода). Следует отметить, что большее содержание фосфора в ЗШО пробы №3 косвенно указывает на присутствие минеральных примесей редкоземельных элементов. Анализ показал суммарное содержание редкоземельных элементов в образце 548 г/т.

Таблица 1.

Основной состав исследуемых образцов, %

Проба	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$C_{общ}$	MgO	P_2O_5	S	MnO
1	21,54	29,85	10,40	27,79	8,87	4,83	0,12	2,72	0,24
2	34,26	35,76	14,25	7,43	5,88	3,21	1,16	1,20	0,36
3	39,58	14,73	25,81	6,75	5,28	2,83	3,10	1,19	0,11

Поскольку эффективность процессов обогащения существенно зависит от минеральных форм выделяемых компонентов и их гранулометрических характеристик, были проанализированы отличия минерального состава образцов и их гранулометрический состав. В ЗШО пробы №1, помимо основных кристаллических фаз кальцита, кварца и волластонита, установлено наличие железа преимущественно в форме гематита. Также железо в виде гематита находится в основном в ЗШО пробы №3. В отличие от них, ЗШО пробы №2 содержат кварц, кальцит и гипс, при этом железо находится в виде изоморфной примеси в кальците и не образует самостоятельных фаз, что делает неэффективным его отделение методом магнитной сепарации. Также алюминий не образует самостоятельных фаз и может входить изоморфно в кварц. ЗШО проб №№1 и 3 содержат алюминий в виде корунда Al_2O_3, имеющего большую твердость и устойчивость к кислотам по сравнению с муллитом, часто присутствующим в золах.

Гранулометрический состав исследуемых ЗШО имеет отличия в основном в количестве частиц размером более 0,1 мм. ЗШО пробы №1 содержит наибольшее количество крупных частиц (фракции крупности свыше 2,5 мм и от 0,63 до 2, 5

мм). В ЗШО пробы №2 преобладает фракция меньшей крупности – от 0,63 до 1 мм. ЗШО пробы №3 имеет максимальный выход фракции 0,315-0,2 мм. Также ЗШО проб №1 и №3 имеют большие выходы наиболее тонкодисперсной фракции менее 0,05 мм.

Выделение недожженного углерода (недожога) из золошлаковых отходов позволяет расширить сферы их применения в производстве строительных материалов либо, при глубокой переработке, снизить эффект вторичной сорбции при выщелачивании ценных металлов. Согласно требованиям нормативных документов по производству строительных материалов с добавкой золошлаковых смесей (ГОСТ Р 57789-2017), общее содержание углерода в продукте не должно превышать 5 %. В результате исследований выделения недожога методом флотации установлен максимальный выход концентрата для ЗШО пробы №2, минимальный – для ЗШО пробы №1 (табл. 2). При этом максимальное содержание углерода в концентрате получено для ЗШО пробы №1. Полученные результаты указывают на концентрирование частиц недожога в крупных фракциях, которые преобладают в ЗШО пробы №1. Таким образом, выделение недожога для ЗШО пробы №1 позволяет получить наиболее богатый концентрат. Полученный продукт может быть использован в качестве дополнительного топлива на теплоэлектростанциях и предприятиях по производству ферросплавов.

Таблица 2.

Показатели флотационного выделения недожога

Проба	Выход концентрата, %	Содержание углерода в концентрате, %
1	7,16	**34,73**
2	**11,6**	8,91
3	9,32	11,11

Выделение железосодержащего концентрата с преобладанием гематита из хвостов флотации золошлаковых отходов проводили методами магнитной сепарации и гравитации. Исследования выявили большую эффективность магнитной сепарации (табл. 3). В концентрате выявлено смешение фаз магнетита и гематита.

Таблица 3.

Показатели выделения железосодержащего концентрата из ЗШО пробы №1

Процесс	Фракция, мм	Выход к-та, %	Содержание Fe в к-те, %
Мокрая магнитная сепарация	0,2-2,5	0,68	47,8
Высокоградиентная магнитная сепарация	0,2-2,5	2,35	25,67
Винтовая сепарация	0,071-1,0	25,0	15,9

В результате магнитной сепарации фракции -1+0,63 мм ЗШО пробы №3 на лабораторном магнитном сепараторе получен железный концентрат с максималь-

ным содержанием железа 58,2% при выходе 21,27 % (извлечение 79,12 %). При повышении магнитной индукции в 1,5 раза выход концентрата увеличивается до 28,22 % (извлечение увеличивается до 90,53 %). При уменьшении класса крупности до -0,071+0,04 мм извлечение в концентрат снижается до 40 % при исходном содержании железа 6,3 %.

Железосодержащие продукты, полученные за одну стадию мокрой магнитной сепарации, могут быть использованы в металлургической отрасли, алюмосиликатные продукты – в строительной и дорожно-строительной отраслях. Для ЗШО пробы №3 была исследована эффективность извлечения алюминия и других металлов в раствор выщелачивания. Для фракции золы крупностью -0,071+0,040 мм после предварительных операций флотации, магнитной сепарации и низкотемпературного обжига проведено выщелачивание кислотной комбинацией реагентов HCl, H_2SO_4 и окислителя с ультразвуковой интенсификацией, при котором получено максимальное содержание алюминия в фильтрате 6,8 г/л (12,8 г/л по Al_2O_3), редкоземельных металлов 18 мг/л. Извлечение в раствор цветных металлов за одну стадию составляет около 70 %, церия – 65%, циркония – 40 %, иттрия – 35%. После выделения концентратов редких элементов известными гидрометаллургическими методами алюминийсодержащий раствор может быть использован в качестве коагулянта для очистки сточных вод. Минеральный остаток после сушки может быть применен как добавка в цементном производстве либо в качестве мелиоранта для улучшения структуры почвы.

Таким образом, утилизация золошлаковых отходов с извлечением полезных компонентов дает возможность получения более качественных добавок для строительных материалов и дополнительных продуктов – источников соединений железа и углерода, а также, для определенных ЗШО, алюминия и редких металлов.

СУХОЕ ОБОГАЩЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ XPT И VIS МЕТОДАМИ

В.И. Цветков

Общество с ограниченной ответственностью «ФОРУС»,
Санкт-Петербург, Россия
vladimir.tsvetkov@forus.spb.ru

В статье рассматриваются перспективы сухого обогащения минерального сырья с применением рентгенотрансмиссионного (XRT) и VIS-методов, позволяющих эффективно отделять пустую породу до основных стадий переработки.

Ключевые слова: *сухое обогащение; минеральное сырье; рентгенотрансмиссионный метод; XRT; VIS-метод; отделение пустой породы; предварительное обогащение; эффективность переработки*

DRY CONCENTRATION OF MINERAL RAW MATERIALS USING THE XPT AND VIS METHODS

V.I. Tsvetkov

FORUS LLC, Saint Petersburg, Russia
vladimir.tsvetkov@forus.spb.ru

This article examines the prospects for dry beneficiation of mineral raw materials using X-ray transmission (XRT) and VIS methods, which enable the effective separation of waste rock prior to the main processing stages.

Keywords: *dry beneficiation; mineral raw materials; X-ray transmission method; XRT; VIS method; gangue separation; pre-beneficiation; processing efficiency*

Введение

Повышение эффективности переработки минерального сырья остается одной из ключевых задач современной горнодобывающей промышленности. Снижение содержания полезных продуктов в рудах, рост объемов перерабатываемой породы, увеличение стоимости водоподготовки и ужесточение экологических требований стимулируют развитие технологий предварительного обогащения, позволяющих отделить пустую породу до поступления материала на основные стадии переработки.

Одним из наиболее перспективных направлений является технология рентгенотрансмиссионного (XRT) предобогащения, основывающаяся на различии рентгеновской плотности минеральных включений в каждой частице руды. В отличие от традиционных методов обогащения, технология не требует химических реагентов, не создаёт жидких (пульповых) отходов, что позволяет существенно снизить эксплуатационные и материальные затраты, а также уменьшить воздействие на окружающую среду.

О компании

ООО «ФОРУС» более 30 лет занимается комплексными техническими решениями в области проектирования, производства, внедрения и обслуживания АСУ ТП для гидро- и тепло-энергетики, целлюлозно-бумажной промышленности, химической и нефтехимической промышленности, нефтяной и газовой промышленности, жилищно-коммунального хозяйства.

Также ООО «ФОРУС» реализует проекты по внедрению систем сухого обогащения минерального сырья, работающих на основе двух современных технологий: рентгенотрансмиссионного (XRT) и высокоскоростного оптического (VIS) сканирования Оборудование разработано и производится компанией Ganzhou HPY Technology (КНР).

Компания Ganzhou HPY Technology с 2015 года за 10 лет работы охватила более 80% рынка КНР: на данный момент введены в эксплуатацию более 400 установок больше чем на 100 месторождениях. Для разных применений разработаны четыре конструктивно различных модельных ряда, а с прошлого года начались поставки и ввод в эксплуатацию первого в мире сепаратора с детектором прямого рентгеновского преобразования.

Области применения

Варианты применения на объектах, находящихся в эксплуатации, можно разделить на четыре группы:

Сортировка на борту карьера - сокращает нагрузку на фабрику, транспортные расходы, расходы на флотацию за счет удаления пустой породы сразу после добычи. Применяется, когда обогатительная фабрика расположена на значительном удалении от карьера;

Сортировка перед обогатительной фабрикой – сокращает нагрузку на фабрику и выход хвостов флотации. Применяется, когда карьер и обогатительная фабрика находятся в непосредственной близости друг от друга;

Сортировка сырья для строительных материалов - позволяет доизвлечь полезный продукт и повысить качество сырья для стройматериалов. Применяет-

ся, когда завод по производству строительных материалов расположен рядом с обогатительной фабрикой;

Сортировка в шахте – позволяет использовать хвосты сортировки для заполнения старых выработок и не поднимать их на поверхность.

Модельный ряд

Предлагаемые исполнения и модификации сепараторов:

Серия Classic

Материал через вибропитатель (Рис. 1) поступает на конвейерную ленту, где формируется монослой, каждая частица стабилизируется и занимает определённое положение на ленте. В конце ленты материал поступает в зону регистрации, где происходит рентгеновская съемка каждой частицы. Алгоритм обрабатывает полученные изображения и принимает решение, какие частицы необходимо отсекать, а какие пропускать. Далее материал попадает в зону отсечки, где при прохождении каждой частицы соответствующая пневмофорсунка либо откроется, либо останется закрытой в зависимости от содержания полезного продукта в данной частице.



Рис. 1. Серия Classic

Серия Circle

Оригинальная кольцевая конфигурация транспортной схемы. Принцип работы отличается от классического тем, что подача материала происходит сверху на тарельчатый вибропитатель (Рис. 2), где происходит формирование монослоя. Перед сходом с края вибропитателя каждая частица притормаживается и дальше движется в свободном падении вертикально вниз. Шесть источников излучения расположены по кольцу, напротив них расположены детекторы рентгеновского излучения. Форсунки отсекателей так же расположены по кольцу ниже зоны регистрации. Отсекаемый материал попадает во внешний кольцевой канал в нижней части сепаратора, пропущенный материал – в центральный кольцевой канал.



Рис. 2. Серия Circle

Серия Insight

В данной установке конвейерная лента применяется только для стабилизации параболической траектории материала, а регистрация и отсечка производятся в свободном падении (Рис. 3). Система XRT регистрации выполнена так же, как и в сериях Classic и Circle. Кроме неё сепаратор оснащён системой VIS регистрации, состоящей из двух сканирующих видеокамер высокого разрешения, расположенных сверху и снизу потока материала, и четырёх источников света видимого диапазона. VIS система делает снимки поверхности каждой частицы сверху и снизу, после чего алгоритм использует отличия цвета, структуры и текстуры поверхности в качестве признака разделения. Может быть использована комбинированная (XRT+VIS) система регистрации или отдельная XRT или VIS. Зона отсечки расположена на продолжении параболической траектории ниже зоны регистрации.



Рис. 3. Серия Insight

Серия Golden Coal

Эффективное оборудование, созданное специально для угольной промышленности. Принцип действия такой же, как и в серии Classic. Основное отличие в классе крупности сортируемого материала -300+50 мм, для которого предусмотрены соответствующие проходные сечения. Форсунки пневмоотсекателя так же имеют больший диаметр. Производительность таких установок превышает 200т/ч (Рис. 4).



Рис. 4. Серия Golden Coal

Инновационное решение

Новым этапом развития технологии стала разработка серии Photon, производство которой началось во второй половине 2025 года.

Отличительной особенностью аппаратного решения является использование детекторов прямого рентгеновского преобразования в промышленном исполнении, сочетающими возможности XRT и XRF регистрации.

Каждый пиксель такого детектора может не только считать количество квантов, прошедших через материал за единицу времени, но и определять энергию каждого кванта (eV). По значениям энергии квантов определяется атомный номер химических элементов материала, через который прошло излучения. Например, можно отличить халькопириты ($CuFeS_2$) от пиритов (FeS_2), отдельно регистрируя кванты с энергией, соответствующей Cu и кванты с энергией, соответствующей Fe.

Особенно перспективным применение технологии Photon представляется при переработке труднообогатимых полиметаллических руд, содержащих минералы со схожими плотностными характеристиками. Одновременный анализ коэффициента ослабления рентгеновского излучения и его энергетического спектра позволяет повысить достоверность идентификации минералов, что способствует увеличению извлечения полезного компонента и снижению потерь в хвостах. Также к преимуществам данной модели можно отнести работу в классе крупности +2 мм.

Применение технологий на объектах

Технология успешно применяется на месторождениях различных типов (Рис. 5), включая руды драгоценных металлов, цветных, редких металлов, а также нерудные материалы и уголь. По результатам испытаний опытно промышленной установки на Новоангарском обогатительном комбинате. при обогащении золотосульфидной руды содержание золота в концентрате повысили с 1,67 до 2,5 г/т, при выходе хвостов 45-50%.

В проекте Jindi Mining Group из отвала с исходным содержанием золота 0,11 г/т был получен концентрат с содержанием 1,1 г/т с коэффициентом обогащения 9,73 при выходе хвостов 94%.

На ряде угольных месторождений, после предварительного обогащения непосредственно на борту карьера технология позволяет получать товарный уголь с содержанием пустой породы менее 2%.

Эффективность технологии подтверждена так же для медных, свинцово-цинковых, вольфрам-молибденовых, руд, руд лития и редкоземельных элементов, а также для фосфоритов.



Рис. 5. Примеры применение оборудования на объектах

Заключение

Учитывая богатство и разнообразие ресурсной базы Российской Федерации, большое количество добывающих компаний, стремящихся повысить эффективность бизнеса, постоянно меняющуюся конъюнктуру рынка полезных ископаемых, можно ожидать широкого распространения передовых методов обогащения уже в ближайшие годы. Мы предлагаем начинать сотрудничество с проведения исследований конкретных материалов на обогатимость нашими методами, оценки экономической эффективности внедрения наших технологий, после чего переходить к подбору моделей оборудования, разработке наиболее эффективных технологических схем, проектированию, строительству и вводу в эксплуатацию установок сухого предобогащения. Мы будем рады провести встречи для обсуждения возможности обогащения конкретных материалов, организовать поездки на объекты, находящиеся в эксплуатации, и предложить наиболее удобные направления сотрудничества для каждого Заказчика.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ИЛЬМЕНИТА ИЗ ГЛИНИСТЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

И.Ю. Мотовилов[*], *Ж. Адилжан*

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

motovilov88@inbox.ru

В работе рассмотрены возможности повышения эффективности извлечения ильменита и циркона из глинистых фракций титансодержащего сырья на основе сочетания методов центробежной концентрации и высокоградиентной магнитной сепарации (ВГМС). Актуальность исследования обусловлена возрастанием интереса к технологиям усиленной гравитации, реализуемым в центробежных концентраторах, а также необходимостью совершенствования процессов переработки тонкодисперсных и шламовых продуктов, содержащих слабомагнитный ильменит. Объектом исследования являлась ильменитовая руда Сатпаевского месторождения, характеризующаяся относительно простым вещественным составом и неравномерным распределением титана по классам крупности. Установлено, что в глинистую фракцию менее 0,071 мм переходит 11,55 % TiO_2 и 22,09 % ZrO_2, что требует разработки рациональной схемы её обогащения. Реализованы и сопоставлены две технологические схемы – гравитационно-магнитная и магнитная. Показано, что извлечение TiO_2 в концентрат по обеим схемам превышает 57 % при содержании TiO_2 более 47 %, при этом магнитная схема обеспечивает несколько более высокое извлечение. В связи с тем, что магнитная схема не извлекает циркон технологически предпочтительной признана гравитационно-магнитная схема, основанная на применении центробежной концентрации в сочетании с ВГМС.

Ключевые слова: *извлечение ильменита; глинистые фракции; центробежная концентрация; высокоградиентная магнитная сепарация; ильменитовая руда; извлечение TiO_2 и ZrO_2; гравитационно-магнитная схема; обогащение тонкодисперсных продуктов*

RESEARCH ON ILMENITE RECOVERY FROM CLAY FRACTIONS USING CENTRIFUGAL CONCENTRATION AND HIGH-GRADIENT MAGNETIC SEPARATION

I.Yu. Motovilov[*], *Zh. Adilzhan*

K.I. Satbayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan

motovilov88@inbox.ru

The study examines the possibilities of improving the recovery efficiency of ilmenite and zircon from the clay fractions of titanium-bearing raw materials based on the combination of centrifugal

concentration and high-gradient magnetic separation (HGMS). The relevance of the research is due to the growing interest in enhanced gravity technologies implemented in centrifugal concentrators, as well as the need to improve the processing of fine-grained and slimes products containing weakly magnetic ilmenite. The object of the study was ilmenite ore from the Satpayev deposit, characterized by a relatively simple mineralogical composition and an uneven distribution of titanium across particle size classes. It was established that 11.55% of TiO_2 and 22.09% of ZrO_2 are transferred to the clay fraction finer than 0.071 mm, which requires the development of a rational beneficiation scheme for this fraction. Two technological flowsheets a gravity–magnetic flowsheet and a magnetic flowsheet, were implemented and compared. It was shown that TiO_2 recovery in the concentrate for both flowsheets exceeds 57% at a TiO_2 content of more than 47%, while the magnetic flowsheet provides slightly higher recovery. However, since the magnetic flowsheet does not recover zircon, the gravity–magnetic flowsheet based on centrifugal concentration combined with HGMS was recognized as the technologically preferred scheme.

Keywords: *ilmenite recovery; clay fractions; centrifugal concentration; high-gradient magnetic separation; ilmenite ore; TiO_2 and ZrO_2 recovery; gravity-magnetic scheme; fine-particle beneficiation*

Введение

В последние годы привлекают внимание методы усиленной гравитации, основанные на использовании центробежных сил, многократно превышающих силу земного притяжения. Центробежная концентрация позволяет существенно расширить диапазон эффективно обрабатываемых классов крупности и обеспечить разделение минералов с близкими гидравлическими характеристиками. Применение центробежных концентраторов типа Falcon, Knelson показало перспективность их использования для извлечения тяжёлых минералов из тонкодисперсных и шламовых продуктов, однако специфика работы с глинистыми ильменитсодержащими фракциями требует дополнительного научного обоснования и экспериментального изучения [1].

Ильменит относится к слабомагнитным минералам, что исключает его эффективное извлечение в слабых магнитных полях и обусловливает широкое применение высокоинтенсивных и высокоградиентных магнитных сепараторов. В публикациях журнала Minerals показано, что использование усовершенствованных магнитных систем позволяет эффективно обогащать тонкие классы ильменита на ранних стадиях переработки, снижая объём последующих операций и энергозатраты за счёт оптимизации параметров магнитного поля и гидродинамического режима. Существенное влияние на результаты высокоградиентной магнитной сепарации (ВГМС) оказывает степень раскрытия минералов и характер срастания ильменита с сопутствующими компонентами, что определяет необходимость совершенствования процессов дробления, измельчения и классификации [2,3,4].

Перспективными направлениями развития технологии являются применение сверхпроводящих высокоградиентных магнитных сепараторов, создающих маг-

нитные поля напряжённостью до 2–5 Тл и обеспечивающих извлечение ультрадисперсного ильменита размером менее 20 мкм, а также использование центробежной высокоградиентной магнитной сепарации. Совмещение магнитных и центробежных сил повышает селективность разделения, особенно в тонких классах крупности, и способствует более эффективному удержанию слабомагнитных частиц в зоне действия магнитного поля [5,6].

Несмотря на наличие отдельных исследований, посвящённых центробежной концентрации тяжёлых минералов и ВГМС, вопросы извлечения ильменита именно из глинистых фракций остаются недостаточно систематизированными. В частности, требуют уточнения влияние глинистых минералов на эффективность разделения, оптимальные режимы работы центробежных аппаратов и ВГМС, а также место центробежной концентрации и ВГМС в составе комплексных технологических схем обогащения титансодержащего сырья.

В связи с изложенным настоящая работа направлена на исследование возможностей применения центробежной концентрации и ВГМС для извлечения ильменита из глинистых фракций минерального сырья и обоснование технологической целесообразности данных методов.

Материалы и методы

Исследования по центробежной концентрации и высокоградиентной магнитной сепарации (ВГМС) проводились на глинистой фракции крупностью –0,071+0,0 мм, выделенной из пробы ильменитовой руды россыпного месторождения «Сатпаевское».

Химический состав исходной руды и продуктов обогащения определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Thermo NITON XL3t-950 GOLDD+. Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.

Гранулометрический состав исследовали методом ситового анализа с применением стандартного набора сит, а также методом седиментации для тонкодисперсных фракций.

Опыты по центробежной концентрации проводили на лабораторном центробежном концентраторе Falcon L40. Масса исходной навески составляла 2 кг, центробежное ускорение – 200 g, расход ожижающей воды – 4 л/мин.

Испытания по высокоградиентной магнитной сепарации выполняли на лабораторном сепараторе WHIMS 3X4L (Outotec), оснащённом матрицей из стальных шариков диаметром 5 мм. В основной операции сила тока на катушках составляла 1 А, в перечистной операции – 0,5 А.

Результаты и обсуждение

Химический состав

В таблице 1 приведены результаты химического состава руды. По результатам химического анализа содержание TiO_2 в руде составило 5,92% и ZrO_2 – 0.086%.

Таблица 1.

Химический состав руды

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Кремний, Si	22,53	Ванадий, V	0,041
Железо, Fe	6,12	Хлор, Cl	0,040
Алюминий, Al	2,96	Сера, S	0,027
Титан, TiO_2	5,92	Хром, Cr	0,020
Калий, K	0,892	Стронций, Sr	0,014
Кальций, Ca	0,663	Цинк, Zn	0,006
Фосфор, P	0,386	Ниобий, Nb	0,004
Марганец, Mn	0,172	Мышьяк, As	0,004
Цирконий, ZrO_2	0,086	Свинец, Pb	0,002
Барий, Ba	0,042	Рубидий, Rb	0,002

В таблице 2 приведены результаты полуколичественного анализа кристаллических фаз.

Таблица 2.

Результаты полуколичественного анализа кристаллических фаз

№ карточки PDF	Формула	Минерал	Концентрация, [%]
01-075-8320	SiO_2	Кварц	48
00-009-0466	$NaAlSi_3O_8$	ПШ	16
00-010-0361	$Na0.71K0.29AlSi_3O_8$	КПШ	2
01-089-6538	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Каолинит	8
00-029-1498	$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Смектит	21
01-070-8152	$(Fe_{0.877}Ti_{0.123})(Fe_{0.523}Ti_{0.477})O_3$	Ильменит	5

Согласно результатам полуколичественного анализа кристаллических фаз, исходная проба ильменитовых песков представлена кварцем на 48%, полевым шпатом – 16%, глинистыми компонентами смектитом и каолинитом – 29%, ильменитом – 5%.

Технологические исследования

Гранулометрический состав продензитегрированной исходной руды приведен в таблице 3.

Анализ результатов гранулометрического состава показывает, что распределение TiO_2 и ZrO_2 неравномерное, так класс крупностью -5+1 мм практически не содержит ценных компонентов. Основное количество TiO_2 и ZrO_2 извлекается в класс крупностью -1+0.071 мм. Количество TiO_2, извлекаемого в класс крупностью менее 0,071 мм, составило 11,55 % и ZrO_2 – 22,09 %. Выход класса крупностью -0,071 + 0,0 мм составил 40,14 % с содержанием титана TiO_2 – 1,70 % и ZrO_2 – 0,047 %.

Таблица 3.

Распределение целевых компонентов по классам крупности исходной руды

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		TiO_2	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2
-5+1	4.39	0.29	0.013	0.22	0.66
-1+0,071	55.47	9.42	0.120	88.23	77.25
-0,071+0,04	9.59	3.30	0.105	5.34	11.70
-0,04+0,03	0.18	19.56	0.846	0.59	1.77
-0,03+0,02	1.69	4.16	0.146	1.19	2.87
-0,02+0,01	9.24	1.03	0.022	1.61	2.36
-0,01+0,0	19.44	0.86	0.015	2.82	3.39
Суммарно класс -0,071+0,0 мм	40.14	1.70	0.047	11.55	22.09
Руда	100.00	5.92	0.086	100.00	100.00

Тестами по винтовой сепарации на классе крупностью -1+0.071 мм установлено, что ильменит и циркон извлекаются в коллективный концентрат винтовой сепарации на 94-96 %. При разделении коллективного концентрата магнитной сепарацией ильменит ~97 % извлекается в магнитную фракцию и в том же количестве циркон извлекается в немагнитную фракцию.

Основной проблемой наиболее полного извлечения TiO_2 и ZrO_2 является разработка эффективной технологии извлечения минералов титана и циркония из глинистой фракции крупностью менее 0,071 мм.

На рисунке 1 приведена схема подготовки и проведения тестов по центробежной сепарации и ВГМС.

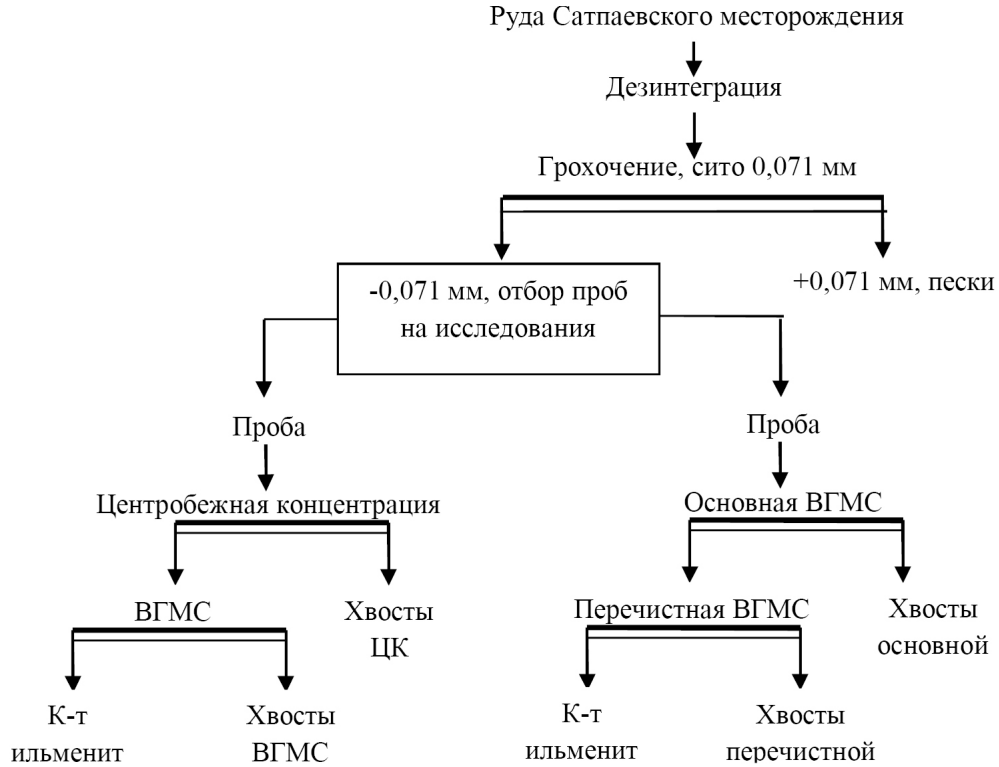


Рис. 1. Схема подготовки и проведения тестов по центробежной сепарации и ВГМС

В таблице 4 приведены получаемые технологические показатели при извлечении ильменита и циркона из глинистой фракции крупностью менее -0,071 мм с использованием схемы центробежной концентрации и ВГМС и по магнитной схеме.

Таблица 4.

Технологические показатели

Наименование	Выход, % от		Содержание, %		Извлечение от класса, %	
	класса	руды	TiO_2	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2
Схема с центробежной концентрацией и ВГМС						
Концентрат ильменит	2,09	0,84	47,15	0,128	57,83	5,69
Хвосты ВГМС (циркон содержащий продукт)	5,67	2,28	1,82	0,587	6,03	70,76
Хвосты ЦК	92,24	37,03	0,67	0,012	36,14	23,55
Класс -0,071+0,0 мм	100,00	40,14	1,70	0,047	100,00	100,00
Магнитная схема						
Концентрат ильменит	2,14	0,86	47,32	0,080	59,42	3,64
Хвосты перечистной ВГМС	3,66	1,47	3,00	0,058	6,44	4,52
Хвосты основной ВГМС	94,20	37,81	0,62	0,046	34,14	91,84
Класс -0,071+0,0 мм	100,00	40,14	1,70	0,047	100,00	100,00

Анализ полученных результатов по извлечению TiO_2 показывает, что получаемые показатели при обогащении глинистой фракции ильменитовой руды сатпаевского месторождения по гравитационно магнитной схеме и по магнитной схеме практически идентичны за тем исключением что по магнитной схеме извлечение TiO_2 в концентрат выше на 1,5 %. Извлечение TiO_2 в концентрат по обеим схемам достигает более 57 % от операции при качестве концентрата более 47 % TiO_2. В связи с тем, что магнитная схема не извлекает циркон, технологически предпочтительной признана гравитационно-магнитная схема, основанная на применении центробежной концентрации в сочетании с ВГМС. По данной схеме в хвосты ВГМС ZrO_2 извлекается на 70,76 % при содержании 0,587 %.

Выводы

По результатам комплекса исследований ильменитовой руды Сатпаевского месторождения установлено следующее:

1. Руда характеризуется относительно простым вещественным составом; основным рудным минералом является ильменит и циркон, что создаёт предпосылки для эффективного применения гравитационных и магнитных методов обогащения.

2. Распределение титана и циркония по классам крупности неравномерное. В глинистую фракцию крупностью менее 0,071 мм переходит TiO_2 – 11,55 % и ZrO_2 – 22,09 %, что требует разработки рациональной схемы её переработки.

3. Для обогащения глинистой фракции реализованы две технологические схемы: гравитационно-магнитная и магнитная. Показатели обогащения по обеим

схемам по извлечению TiO_2 в целом сопоставимы; при этом по магнитной схеме извлечение TiO_2 в концентрат выше на 1,5 %.

4. В связи с тем, что магнитная схема не извлекает циркон, технологически предпочтительной признана гравитационно-магнитная схема, основанная на применении центробежной концентрации в сочетании с ВГМС. По данной схеме в хвосты ВГМС ZrO_2 извлекается на 70,76 % при содержании 0,587 %.

Список литературы

1. Knelson J. Centrifugal concentration of heavy minerals: principles and applications. Sme transactions, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Knelson_concentrator (дата 4.03. 2026)
2. Han L., Cheng Z., Lu D. Separation analysis of new magnetic separator for pre-concentration of ilmenite particles. Minerals. 2022;12(7):837.
3. Ye F., Jiang W., Ren X., Xu J., Guo Z., Li C. Mathematical model of ilmenite separation efficiency using a high gradient plate magnetic separator. Minerals. 2022;12(7):833.
4. Liu Y., Liu Z., Wang Y., Zhang, Y., Lu D. Mineralogical analysis of factors affecting the grade of high-gradient magnetic separation concentrates and experimental study on TiO_2 enrichment using ARC. Minerals. 2025;15(8):799.
5. Motovilov I., Adilzhan Z., Barmenshinova M., Algebraistova N., Makhmedun A., Omar R., Sergali A., Naurzalinov S. Study of satpayev deposit ore clay fractions centrifugal concentration and high-gradient magnetic separation for ilmenite recovery. Minerals:2026; 16: 606.
6. Wang J., Luo X., Xiong D., Xu Z. Innovative pre-concentration technology for recovering ultrafine ilmenite using superconducting high gradient magnetic separator; International Journal of Mining Science and Technology. 2021; 31(5):011.

ФОРМИРОВАНИЕ И АКТУАЛИЗАЦИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (НА ОСНОВЕ ЦИФРОВОЙ ПЛАТФОРМЫ)

Р.Г. Елизаров, В.С. Еманов

ООО «Полюс Проект», Красноярск, Россия
EmanovVS@polyus.com

В статье рассматривается значение систематизации и эффективного использования данных о физико-механических свойствах (ФМС) руд для повышения эффективности горнодобывающих проектов. Показана роль результатов испытаний ФМС в прогнозировании энергоемкости процессов рудоподготовки, выборе оборудования, компьютерном моделировании технологических схем и снижении технологических и экономических рисков. Особое внимание уделено проблеме хранения и обработки больших объемов данных, возникающей при отсутствии централизованного доступа к результатам исследований. Для решения данной задачи представлен проект создания специализированного портала на базе SharePoint, обеспечивающего централизованный сбор, хранение, анализ и оперативный поиск информации. Внедрение портала позволило сократить время поиска данных, повысить качество технологических решений, сохранить накопленные знания и оптимизировать проведение новых испытаний. Сделан вывод о том, что цифровизация процессов управления данными ФМС способствует снижению затрат и повышению эффективности деятельности предприятий горнодобывающей отрасли.

Ключевые слова: *физико-механические свойства руд; цифровизация; SharePoint; управление данными; рудоподготовка; компьютерное моделирование; горнодобывающая промышленность; технологическая оптимизация*

DEVELOPMENT AND MAINTENANCE OF A DATABASE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MINERAL RAW MATERIALS (BASED ON A DIGITAL PLATFORM)

R.G. Elizarov, V.S. Yemanov

LLC “Polyus Project”, Krasnoyarsk, Russia
EmanovVS@polyus.com

The article examines the importance of systematizing and effectively utilizing data on the physical and mechanical properties (PMP) of ores to improve the efficiency of mining projects. It highlights the role of PMP test results in predicting the energy consumption of ore processing operations, selecting appropriate equipment, modeling process flowsheets, and reducing technological and economic risks.

Particular attention is paid to the challenges associated with storing and processing large volumes of data in the absence of centralized access to research results. To address these challenges, the paper presents a project for developing a specialized SharePoint-based portal that provides centralized data collection, storage, analysis, and rapid information retrieval. The implementation of the portal has significantly reduced the time required to locate test results, improved the quality of technological decision-making, preserved accumulated knowledge, and optimized the planning of new testing programs. The study concludes that the digitalization of PMP data management contributes to cost reduction and increased operational efficiency in the mining industry.

Keywords: *physical and mechanical properties of ores; digitalization; SharePoint; data management; ore processing; computer modeling; mining industry; process optimization*

Динамичное развитие любой отрасли, связанной с горнодобывающей промышленностью, напрямую зависит от способности эффективно управлять и анализировать огромные массивы данных. Рост объемов информации, особенно в сфере результатов испытаний физико-механических свойств (ФМС) руд, ставит перед компаниями новые вызовы. Отсутствие централизованного доступа и систематизации этих данных приводит к затруднениям в поиске ценной информации, неэффективности ручной обработки и, как следствие, к упущению конкурентных преимуществ. В этом контексте создание цифровых платформ, призванных обеспечить оперативный и структурированный доступ к информации, становится критически важным. Для оптимизации работы с результатами тестов ФМС был инициирован проект по созданию специализированного портала на базе SharePoint.

Изучение физико-механических свойств руд играет фундаментальную роль в минимизации технологических и экономических рисков на всех этапах горнодобывающих проектов. Точные данные о ФМС позволяют прогнозировать энергоемкость процессов измельчения, что напрямую влияет на эксплуатационные расходы и выбор оптимального оборудования. Кроме того, эти параметры служат основой для компьютерного моделирования технологических схем, позволяя еще на стадии проектирования определить наиболее эффективную конфигурацию оборудования и режимы работы, а также оценить различные варианты рудоподготовки.

Современные методы исследования ФМС включают в себя различные тесты, позволяющие определить энергетические индексы Бонда и Моррелла. Эти методики позволяют точно определить такие характеристики, как крепость, прочность, твердость и абразивность руд, а также рассчитать дробимость и измельчаемость. Полученные данные, подтвержденные сличительными тестами, обеспечивают достоверность для дальнейшего моделирования и оптимизации процессов рудоподготовки.

На основе собранных и проанализированных данных о ФМС создаются высокоточные компьютерные модели технологических процессов. Эти модели позволяют

не только имитировать текущие режимы работы, но и проводить всесторонний анализ альтернативных сценариев без риска остановки производства. Инженеры могут оперативно подбирать оптимальные режимные параметры оборудования, корректировать материальные потоки и оценивать влияние точечных изменений на общую эффективность процесса, что способствует обоснованному выбору технологических решений и минимизации инвестиционных рисков.

Внедрение портала на базе SharePoint для централизованного сбора, хранения и анализа данных по ФМС стало стратегическим шагом. Он обеспечивает оперативный доступ к информации, позволяя сократить время поиска результатов испытаний с часов до минут, накапливать и применять накопленный опыт для оптимизации программ новых испытаний, а также предотвращать потерю данных. Портал стал полноценным рабочим инструментом, напрямую влияющим на качество технологических решений и снижение затрат.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С *d*-ЭЛЕМЕНТАМИ, ДЛЯ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

А.А. Лавриненко, И.Н. Кузнецова, О.Г. Лусинян, Г.Ю. Гольберг, Д.Ю. Марченко, А.С. Корзинова

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия

Приведены литературные и экспериментальные данные по применению реагентов, содержащих электронодонорные атомы азота, при флотации медно-никелевых руд. Показано, что в качестве дополнительных реагентов (в композиции с основным собирателем) при флотации медно-никелевых руд могут быть использованы следующие соединения: реагенты из класса азолов, имеющие систему из сопряженных атомов азота, а также азосоединения с гидроксильной группой в орто-положении.

Ключевые слова: *флотация медно-никелевых руд; реагенты-комплексообразователи; d-элементы; азотсодержащие реагенты; класс азолов; азосоединения; электронодонорные атомы азота; собиратели*

THE USE OF REAGENTS THAT FORM COMPLEX COMPOUNDS WITH *d*-ELEMENTS FOR THE FLOTATION OF COPPER-NICKEL ORES

A.A. Lavrinenko, I.N. Kuznetsova, O.G. Lusinyan, G.Yu. Golberg, D.Yu. Marchenko, A.S. Korzinova

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Literary and experimental data on the use of reagents containing electron-donating nitrogen atoms in the flotation of copper-nickel ores are presented. It has been shown that the following compounds can be used as additional reagents (in composition with the main collector) in the flotation of copper-nickel ores: reagents from the azole class, having a system of conjugated nitrogen atoms, as well as azo compounds with a hydroxyl group in the ortho position.

Keywords: *flotation of copper-nickel ores; complexing reagents; d-elements; nitrogen-containing reagents; azole class; azo compounds; electron-donor nitrogen atoms; collectors*

Введение

Повышение эффективности технологии флотационного обогащения медно-никелевых руд сложного вещественного состава является одним из важных направлений развития минерально-сырьевого комплекса России, так как медь и никель

являются стратегически важными металлами [1]. В связи с этим представляют интерес сведения по совершенствованию реагентного режима флотации этих руд, в том числе по реагентам, повышающим извлечение меди и никеля в концентрат [2]. Согласно [3], закрепление реагентов на поверхности сульфидных минералов происходит за счет химического взаимодействия реакционноспособных электронодонорных групп молекул реагентов с ионами на поверхности минералов, в результате образуется координационная связь. К таким донорно-акцепторным взаимодействиям способны многие органические соединения, имеющие в составе молекулы гетероатомы. Представляют интерес соединения, содержащие атом азота в степени окисления -3, так как имеющаяся неподеленная электронная пара сравнительно слабо связана с атомом, и способна к занятию вакантных *d*-орбиталей ионов металлов, в частности, меди, никеля и железа [4]. Не исключена также возможность взаимодействия с ионами *p*-элементов, например, магния [5].

В настоящей работе рассмотрены некоторые органические соединения, содержащие электронодонорные атомы азота, способные к образованию прочных комплексных соединений с ионами меди и никеля. При этом особый интерес представляют реагенты, способные в композиции с основным собирателем повышать извлечение меди и никеля [6-8].

Азолы представляют собой класс соединений, в состав молекул которых входит пятичленный цикл, содержащий не менее двух гетероатомов, в том числе хотя бы один атом азота. Согласно [9], азолы способны к образованию комплексных соединений с медью и некоторыми другими *d*-элементами. В работе [10] на примере бензотриазола (БТА) показана возможность образования адсорбционных пленок на поверхности твердой фазы металлической меди. Устойчивость комплексных соединений этого реагента с медью обусловлена наличием системы из трех сопряженных атомов азота, реакционноспособной по отношению к катиону меди при pH свыше 8,5. Согласно [11], сорбция БТА на поверхности металлической меди приводит к увеличению ее гидрофобности. По нашему мнению, не исключена возможность, что и при флотации сульфидов меди также будет происходить гидрофобизация их поверхности. Данные работы [12] указывают на повышение эффективности флотации медных оксидных руд с применением БТА. Возможность образования комплексов этого реагента с никелем и железом показана соответственно в работах [13] и [14-15]. Эти сведения показывают перспективность применения БТА и близких к нему по строению азолов при флотации медно-никелевых руд.

Исследования, выполненные в ИПКОН РАН авторами настоящей работы по флотации медно-никелевой руды с применением реагента из класса азолов (расход 1 г/т), показали прирост извлечения меди примерно на 1,0 % и никеля примерно на 2,0 % без увеличения выхода концентрата.

Ароматические азосоединения характеризуются наличием электронодонорной группировки —N=N—. Данные лабораторных исследований по флотации медно-никелевой руды с применением композиций собирателей (бутилового ксантогената и аэрофлота) и реагентов из класса ароматических азо-соединений, приведенные в работе [6], показывают тенденцию к увеличению извлечения в концентрат меди и никеля для соединений, содержащих в качестве заместителя гидроксильную группу в бензольном кольце в орто-положении к азосвязи. Вероятно, это обусловлено тем, что для соединений с такой особенностью строения молекул есть возможность образования хелатных комплексов с ионами меди, как это показано в [16]. Из числа азосоединений с гидроксильной группой в орто-положении представляет интерес 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), поскольку прочность комплексных соединений, которые образует этот реагент с ионами металлов, представляется весьма высокой благодаря действию атома азота в пиридиновом гетероцикле, как это видно на рис. 1.

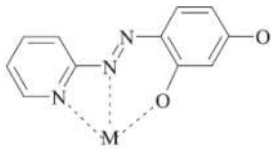


Рис. 1. Схема комплексного соединения иона металла (М) с молекулой ПАР [17]

ПАР образует устойчивые комплексы с ионами: меди, никеля, железа (III) [18], железа (II) [19] и другими *d*-элементами. При этом состав образующихся комплексов зависит от pH среды. В работе [17] на примере соединений ПАР с ионами никеля (рис. 2) показано, что при условиях, соответствующих условиям флотации медно-никелевых руд (в нейтральной и слабощелочной среде), образуется комплекс никель:ПАР в стехиометрическом соотношении 1:1.

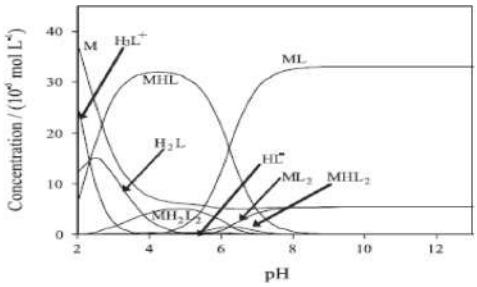


Рис. 2. Влияние pH среды на состав комплексов ПАР с ионами никеля [17]:
М – металл (никель); Н – атом водорода; L – лиганд (ПАР)

Возможность образования комплексов ПАР с ионами магния и кальция не подтверждается данными работы [20]. Эти сведения указывают на возможность применения ПАР при флотации медно-никелевых руд в качестве реагента, способного селективно взаимодействовать с сульфидами соответствующих металлов; при этом маловероятно его закрепление на поверхности магнийсодержащих силикатов (МС).

Реагенты, содержащие две азогруппы (бис-азо) также представляют интерес благодаря способности к комплексообразованию с ионами меди [21, 22]. Однако,

данные работы [23] указывают на возможность взаимодействия с ионами магния. Поэтому применение при флотации медно-никелевых руд таких соединений может привести к закреплению их молекул на поверхности МС, и, следовательно, к увеличению извлечения магния в концентрат.

В ИПКОН РАН были выполнены экспериментальные исследования по флотации медно-никелевой руды с применением реагентов, содержащих одну и две азогруппы (расход 1 г/т). Установлено, что первый обеспечивает прирост извлечения меди и никеля на величину 1,8 % без повышения выхода концентрата. Второй показал прирост извлечения меди и никеля примерно на 1 % при увеличении выхода концентрата на 4%. Это связано, вероятно, с тем, что реагент, содержащий две азогруппы, активирует поверхность не только сульфидных минералов, но и пустой породы, в том числе МС.

Выводы

На основании анализа литературы по свойствам органических соединений, содержащих электронодонорные атомы азота, механизмам их взаимодействия с ионами металлов, а также результатов экспериментов показано, что в качестве дополнительных реагентов (в композиции с основным собирателем) при флотации медно-никелевых руд могут быть использованы следующие соединения, содержащие электронодонорные атомы азота: реагенты из класса азолов, имеющие систему из сопряженных атомов азота, а также азосоединения с гидроксильной группой в орто-положении.

Список литературы

1. Перечень основных видов стратегического минерального сырья. Утвержден распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 года № 2473-р.
2. Manjili N.P., Deredin C., Coffin J., Hongbo Zeng, Qi Liu. Flotation separation of copper and nickel sulphides: Status and research needs. Minerals Engineering. 2025;233(109668).
3. Рябой В.И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия. Обогащение руд. 2008;6:24–30.
4. Aziz K.N., Ahmed K.M., Omer R.A., Qader A.F., Abdulkareem E.I. A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance. Rev. Inorg. Chem. 2025;45(1):1–19.
5. Case D.R., Zubieta J., Doyle R.P. The Coordination Chemistry of Bio-Relevant Ligands and Their Magnesium Complexes. Molecules. 2020;25(3172).
6. Гусев В.Ю., Байгачёва Е.В., Гоголишвили В.О. Азопроизводные пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты как собиратели для флотации сульфидных руд. Журнал прикладной химии. 2019;92(12):1598–1609.
7. Байгачёва Е.В., Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Лихачёва С.В. Реагент для флотации сульфидных медно-никелевых руд: Патент 2563479 (РФ). 2015.
8. Базарова Е.А., Черноусенко Е.В., Митрофанова Г.В. Возможности использования бифункциональных азотсодержащих собирателей при флотации медно-никелевых руд. Цветные металлы. 2025;11:24–29.

9. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии из класса азолов. Успехи химии. 2008;77(3):227–241.
10. Belov D.V., Belyaev S.N., Arsenyev S.S., Sorokoletova N.A., Serebrov E.I., Radishchev D.B. A Study of Adsorption Forms of 1,2,3-Benzotriazole on the Surface of Copper by the Methods of Raman Spectroscopy and DFT Modeling. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2025;61(1):45–76.
11. Khan P.F., Shanthi V., Babu R.K., Muralidharan S., Barik R.C. Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015;3:10–19.
12. Qicheng Feng, Wenhang Yang, Shuming Wen, Han Wang, Wenjuan Zhao, Guang Han. Flotation of copper oxide minerals: A review. International Journal of Mining Science and Technology. 2022;32:1351–1364.
13. Cao P.G., Yao J.L., Zheng J.W., Gu R.A., Tian Z.Q. Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Langmuir. 2002;18:100–104.
14. Toma H.E., Giesbrecht E., Rojas R.L.E. Evidence of intramolecular isomerization in a Fe (II)-benzotriazole complex. Quimica Nova. 1983;6:72–73.
15. Anastasiadis N.C., Bilis G., Plakatouras J.C., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Beavers C., Teat S.J., Louloudi M., Perlepes S.P. Iron (III) chloride-benzotriazole adducts with trigonal bipyramidal geometry: Spectroscopic, structural and catalytic studies. Polyhedron. 2013;64:189–202.
16. Hui-Fen Qian, Ya-Nan Feng, Yuan-Yuan Wang, Xiao-Lei Zhao, Wei Huang. Preparation of ortho hydroxyl azobenzene dyes by Cu(II)/H_2O_2 catalytic oxidation and complexation and the following demetallization. Dyes and Pigments. 2017;146:37–46.
17. Ghasemi J., Niazi A., Maeder M. Spectrophotometric Studies on the Protonation and Nickel Complexation Equilibria of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol using Global Analysis in Aqueous Solution. J. Braz. Chem. Soc. 2007;18(2):267–272.
18. Коломиец Л.Л., Пилипенко Л.А., Жмудь И.М., Панфилова И.П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа (III) 4-(2-пиридилазо)резорцином в бинарных смесях. Журнал аналитический химии. 1999;54(1):34–36.
19. Nonova D., Evtimova B. Complexing of iron (II) and iron (III) by 4-(2-pyridylazo) resorcinol. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1973;35(10):3581–3586.
20. Gómez E., Estela J.M., Cerdà V. Simultaneous spectrophotometric determination of calcium and magnesium in water. Analytica Chim. Acta. 1991;249:513–518.
21. Марданова В.И., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Изучение комплексообразования меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисульфонатриевой солью в присутствии третьих компонентов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019;9(3):385–394.
22. Radulescu-Grad M.E., Vlase G., Ilia G., Andelescu A., Popa S., Lupea A.-X. Amido Black 10B Dye Copper Complex–Synthesis, Characterization and Color Analysis. Revista de Chimie. 2020;71(8):27–38.
23. Bokka S., Achary S.N., Chowdhury A. Quintinite: A Mg–Al-layered double hydroxide as an efficient amido black dye adsorbent. Ceramics International. 2023;49:40866–40874.

РАЗДЕЛ VI

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

CHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEX METAL-CONTAINING COMPOUNDS

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ОРГАНОЗОЛИ СЕРЕБРА ДЛЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

С.А. Воробьев[*], *М.Ю. Флерко*

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

yekspatz@ya.ru

Работа посвящена разработке технологии получения концентрированных серебряных наночернил. Рассмотрены особенности синтеза наночастиц серебра цитратно-сульфатным методом и последующей двухстадийной очистки полученных гидрозолей от примесей. Особое внимание уделено межфазному переносу наночастиц серебра из водной фазы в органическую с использованием бромида и нитрата цетилтриметиламмония. Установлено, что применение нитрата цетилтриметиламмония позволяет повысить эффективность межфазного переноса серебра до 90-95% и получить концентрированные органозоли с содержанием серебра до 2265 г/л. Исследованы особенности концентрирования органозолей и их устойчивость к высушиванию и последующему редиспергированию. Рассмотрена возможность использования полученных органозолей для формирования электропроводящих плёнок и влияние термической обработки на их электропроводность.

Ключевые слова: *концентрированные органозоли серебра; серебряные наночернила; синтез наночастиц серебра; цитратно-сульфатный метод; межфазный перенос; цетилтриметиламмоний; концентрирование органозолей; электропроводящие пленки*

CONCENTRATED ORGANOSOLS OF SILVER FOR CONDUCTIVE COATINGS

S.A. Vorobyev[*], *M.Yu. Flerko*

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

yekspatz@ya.ru

This work focuses on the development of a technology for producing concentrated silver nanoparticle inks. The synthesis of silver nanoparticles using the citrate–sulfate method and the subsequent two-stage purification of the resulting hydrosols to remove impurities are described. Particular attention is paid to the phase transfer of silver nanoparticles from the aqueous phase to the organic phase using cetyltrimethylammonium bromide and cetyltrimethylammonium nitrate. The use of cetyltrimethylammonium nitrate was found to increase the phase transfer efficiency of silver nanoparticles to 90-95%, enabling the preparation of concentrated organosols with silver concentrations of up to 2265 g/L. The concentration of the resulting organosols and their stability during drying and

subsequent redispersion were investigated. The potential use of these organosols for the formation of electrically conductive films and the effect of thermal treatment on their electrical conductivity were also examined.

Keywords: *concentrated silver organosols; silver nanoinks; silver nanoparticle synthesis; citrate-sulfate method; interfacial transfer; cetyltrimethylammonium; organosol concentration; conductive films*

Введение

Наночернила серебра используются в производстве оптических устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, композитных материалов и главным образом в печатной электронике и для производства тепло- и электропроводных паст и флюидов [1-2]. В текущий момент рынок потребления проводящих чернил оценивается в 50–100 миллиардов долларов США и быстро растет.

Среди множества способов производства наночернил серебра наибольшую популярность приобрел метод фазового переноса. Он заключается в синтезе водных золей наночастиц серебра и их последующем переносе в органическую фазу [3-6]. Однако обычно концентрация частиц в исходных гидрозолях редко превышает 0.1-1 г/л, что ограничивает коммерческий потенциал данной технологии. Между тем цитратно-сульфатная методика синтеза, в которой нитрата серебра восстанавливают сульфатом железа (II) в присутствии цитрата натрия, позволяет относительно просто получать гидрозоли серебра с концентрацией более 50 г/л.

В данной работе представлены обобщенные результаты по созданию наночернил серебра с использованием цитратно-сульфатной методики.

1. Установлено, что синтез наночастиц серебра с использованием установки в контролируемых и воспроизводимых условиях (скорость смешивания реагентов и температура синтеза) позволяет снизить количество используемого сульфата железа (II) и цитрата натрия почти в 2 раза при сохранении характеристик частиц [7]. Данный результат позволяет уменьшить загрязнение конечного продукта и сократить расходы на его получение.

2. Разработана двухстадийная методика глубокой очистки полученных золей серебра от примесей, не приводящей к их агрегации [8]. На первой стадии очистки золи серебра циклически подвергали коагуляции растворами цитрата натрия, декантации и пептизации в деионизованной воде. На второй стадии, оставшиеся растворенные примеси удаляли путем деионизации смесью «слабого» катионита в «Н»-форме и анионита в «ОН»-форме. По данным просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии и ИК спектроскопии от стадии к стадии очистки повышается чистота, стабильность и однородность наночастиц по размеру.



Рис. 1. Схема синтеза и двухстадийной очистки НЧ серебра [8]

3. Предложена схема фазового переноса очищенных наночастиц серебра в фазу о-ксилола с использованием бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и этилового спирта [9]. Установлены оптимальные условия экстракции частиц, где максимальный выход продукта достигал 63%. Анион брома, входящий в состав молекулы ЦТАБ, приводил к агрегации остального количества наночастиц серебра с образованием не экстрагируемого осадка металлического серебра, содержащего на поверхности до 20 ат.% AgBr. На основе органозолей серебра были получены проводящие пленки с электропроводностью около 68500 См/см, которая возрастала до 412000 и 509500 См/см (87.8 % от электропроводности серебра) после их термической обработки при 150 °C и 250 °C соответственно.

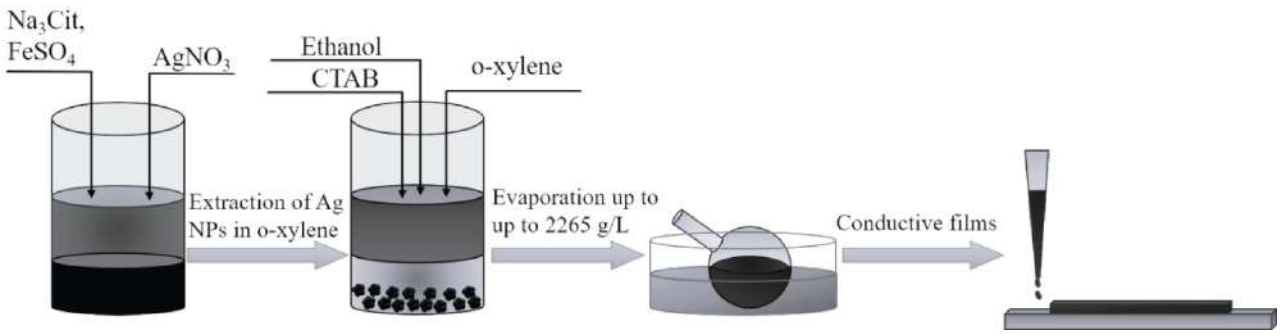


Рис. 2. Схема синтеза ультра концентрированных органозолей серебра [9]

4. Методом ионного обмена из цетилтриметиламмония бромида получен цетилтриметиламмония нитрат (ЦТАН), который использовался далее в процессе фазового переноса. При использовании ЦТАН эффективность фазового переноса в широком диапазоне концентраций и объемных отношений водной и органической фаз возросла до 90-95% даже в отсутствии этанола. Полученные органозоли могли быть упарены до концентрации в 2265 г/л и выдерживали многократные циклы высушивания и редиспергирования в о-ксилоле без потери свойств. Методом РФА и измерения электропроводности было доказано, что при спекании происходит

формирование отдельных кластеров, которые формируют сплошные дорожки при температуре в 170 °C с высокой удельной электропроводностью.

Можно заключить, что в серии работ была разработана технология для массового и дешевого получения наночернил серебра. Полученные чернила по многим характеристикам в 3-5 раз превосходят существующие на рынке аналоги и отличаются повышенной стабильностью при хранении.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2026-0004 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Facibeni A. Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. Jenny Stanford Publishing.: Dubai, 2023. 264 p. https://doi.org/10.3390/nano14171425
2. Prasher P., Sharma M. Silver Nanoparticles: Synthesis, Functionalization and Applications. Bentham Science Publishers.: Singapore, 2022. 138 p. https://doi.org/10.2174/9789815050530122010001
3. Yang J., Lee J.Y., Ying J.Y. Phase transfer and its applications in nanotechnology. Chem. Soc. Rev. 2011;40:1672–1696. https://doi.org/10.1039/B916790K
4. Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T. Oleic acid-assisted phase transfer of nanosized silver colloids. Research on Chemical Intermediates. 2010;36:403–410. https://doi.org/10.1007/s11164-010-0150-5
5. Nath S., Ghosh S.K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T. Silver organosol: Synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study. New Journal of Chemistry. 2005;29(12):1527–1534. https://doi.org/10.1039/B508730A
6. Kubo H., Ohshima Y., Nakamura N., Noguchi H., Taniuchi J., Makita Y. Nano-sized silver particle ink, nano-sized silver particle sintered body, and method for producing nano-sized silver particle ink: Patent US 2017/0215279 A1 (USA). 2017.
7. Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Fetisova O.Y., Kazachenko A.S., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L. Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers. ACS Sustain. Chem. Eng. 2020;8:17225−17233. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06006
8. Флерко М.Ю., Воробьев С.А., Новикова С.А., Самойло А.С., Карпов Д.В., Волочаев М.Н. Двухстадийная методика глубокой очистки концентрированных золей наночастиц серебра. Коллоидный журнал. 2026;88(2):236−248. https://doi.org/10.31857/S0023291224020047
9. Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Новикова С.А., Мазурова Е.В., Томашевич Е.В., Лихацкий М.Н., Сайкова С.В., Самойло А.С., Золотовский Н.А., Волочаев М.Н. Синтез и исследование сверхконцентрированных органозолей наночастиц серебра. Коллоидный журнал. 2024;86(2):193−203. https://doi.org/10.31851/S0023291226020071

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ δ-MnO_2

А.Е. Кроликов[1,2], Д.А. Берш[1], С.В. Сайкова[1,2]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2] ФГБУН институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия
antonkrolikov@mail.ru

Интерес к слоистым материалам, способным к эксфолиации, обусловлен сочетанием квантово-размерных эффектов и высокой удельной поверхности формируемых двумерных структур, что определяет их высокий научный и прикладной потенциал. В работе исследован бирнессит – слоистая модификация диоксида марганца, характеризующаяся структурой из октаэдров [MnO_6], соединённых общими рёбрами, с межслоевыми молекулами воды и обменными катионами. Проведено сравнение трёх методов синтеза, показано, что восстановление перманганата калия лактатом натрия обеспечивает получение чистой фазы бирнессита в мягких условиях. Термическая (400 °C) и гидротермальная (200 °C, щелочной раствор) обработки повышают кристалличность δ-MnO_2 без разрушения слоистой структуры и вызывают переход в α-MnO_2 при 500 °C. Ультразвуковая эксфолиация с последующим центрифугированием позволяет получать нанолисты с модальной толщиной около 5 нм и латеральным размером ~60 нм. Адсорбционная ёмкость по отношению к кристаллическому фиолетовому, рассчитанная по изотерме Ленгмюра, составляет 60 ± 5 мг/г. Показано, что удаление красителя происходит за счёт сочетания адсорбции и окислительной деструкции. Эксфолиированная фракция демонстрирует более высокую сорбционную активность (~74 %) по сравнению с исходным материалом (~42 %), что подтверждает её перспективность для очистки водных сред от органических загрязнителей.

Ключевые слова: *синтез наноматериалов; δ-MnO_2; бирнессит; слоистые структуры; эксфолиация; адсорбционная емкость; очистка водных сред; нанолисты*

SYNTHESIS AND STUDY OF δ-MnO_2-BASED NANOMATERIALS

A.E. Krolikov[1,2], D.A. Bersh[1], S.V. Saykova[1,2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Federal State Budgetary Institution “Institute of Chemistry and Chemical Technology” of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
antonkrolikov@mail.ru

Interest in layered materials capable of exfoliation is driven by the combination of quantum-size effects and the high specific surface area of the resulting two-dimensional structures, which determines their strong scientific and applied potential. This work focuses on birnessite, a layered modification

of manganese dioxide characterized by a structure composed of edge-sharing [MnO_6] octahedra with interlayer water molecules and exchangeable cations. A comparison of three synthesis methods shows that the reduction of potassium permanganate with sodium lactate yields a pure birnessite phase under mild conditions. Thermal (400 and 500 °C) and hydrothermal (200 °C, alkaline solution) treatments increase the crystallinity of δ-MnO_2 at 400 °C without destroying the layered structure and induce its transformation into α-MnO_2 at 500 °C. Ultrasonic exfoliation followed by centrifugation enables the formation of nanosheets with a modal thickness of ~5 nm and a lateral size of ~60 nm. The adsorption capacity toward crystal violet, calculated using the Langmuir isotherm, is 60 ± 5 mg/g. It is shown that dye removal proceeds via a combination of adsorption and oxidative degradation. The exfoliated fraction exhibits significantly higher sorption activity (~74 %) compared to the pristine material (~42 %), confirming its potential for the removal of organic pollutants from aqueous media.

Keywords: *nanomaterial synthesis; δ-MnO_2; birnessite; layered structures; exfoliation; adsorption capacity; water purification; nanosheets*

Введение

Диоксид марганца существует в нескольких полиморфных модификациях, различающихся способом соединения октаэдрических единиц [MnO_6]: туннельные структуры (α-, β-, γ-типы), слоистая (δ-) и каркасная (λ-). Среди них бирнессит (δ-MnO_2) занимает особое место благодаря развитой межслоевой полости, заполненной молекулами воды и способными к обмену катионами калия и/или натрия, компенсирующими отрицательный заряд слоёв за счёт частичного восстановления Mn^{4+} до Mn^{3+} [1].

Смешанная степень окисления Mn^{3+}/Mn^{4+} обусловливает высокую реакционную способность бирнессита, его ионообменные свойства и участие в окислительно-восстановительных процессах. Слоистая структура делает его перспективным предшественником двумерных наноматериалов, применимых в катализе, оптоэлектронике и сорбционной очистке воды [2;3].

Однако для реализации этого потенциала необходим тщательный подбор условий синтеза и постсинтетической обработки, позволяющий контролировать фазовый состав, степень кристалличности, морфологию и размер частиц. Основные сложности связаны с поддержанием точного соотношения $Mn^{3+}/Mn4^{+}$, необходимого для формирования бирнессита (около 30% Mn^{3+} в слоях): избыток окисления ведёт к образованию β-MnO_2, а недостаток – к манганиту (MnOOH) или гаусманниту (Mn_3O_4). Кроме того, синтез часто сопровождается примесями термодинамически стабильных фаз, в частности тодорокита, а полученный Na-бирнессит легко теряет воду и разрушается при нагреве выше ~200 °C. В связи с этим актуальной задачей является получение наноструктурированного бирнессита с заданными характеристиками и систематическое изучение его свойств. В настоящей работе синтезирован бирнессит тремя методами, изучены его структурные, морфологи-

ческие, оптические и сорбционные свойства, а также механизмы взаимодействия с модельным катионным красителем – кристаллическим фиолетовым (КФ).

Синтез и обсуждение результатов

Синтез проводили по трём методикам: восстановлением $KMnO_4$ лактатом натрия (образец MnO_2-L); окислительно-восстановительной реакцией с $MnSO_4$ (MnO_2-S); и действием H_2O_2 в кислой среде (MnO_2-H). Для образца MnO_2-L дополнительно применяли прокаливание при 400 и 500 °C, а также гидротермальную обработку при 200°C в щелочи и в воде. Ультразвуковую эксфолиацию исходного бирнессита (MnO_2-L) проводили в течение 20 ч в воде при помощи УЗ-ванны (35 кГц, 60 Вт/л) с последующим центрифугированием при 6000 и 12000 об/мин.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы MnO_2-L и MnO_2-S являются рентгеноаморфным бирнесситом: на дифрактограммах присутствует лишь уширенный пик малой интенсивности в области $2\theta \approx 36–37°$, соответствующий рефлексу (100) δ-MnO_2 (рис. 1а). Образец MnO_2-H, напротив, более окристаллизован и содержит, в основном, фазу ε-MnO_2 (актенскит). Оптимальным выбран метод восстановления лактатом натрия, так как он обеспечивает формирование фазы бирнессита в мягких условиях, прост и воспроизводим. Для повышения кристалличности образец MnO_2-L был подвергнут термической (рис. 1б) и гидротермальной (рис. 1в) обработке. Прокаливание при 400 °C приводит к появлению рефлекса (002) и снижению аморфного фона, тогда как при 500 °C происходит переход δ-MnO_2 в α-MnO_2. Гидротермальная обработка при 200 °C в щелочи в течение 3–4 ч также улучшает кристалличность бирнессита – максимумы (001), (002) и (100) становятся более чёткими; в воде при обработке в течение 4 ч наблюдается переход в α-фазу.

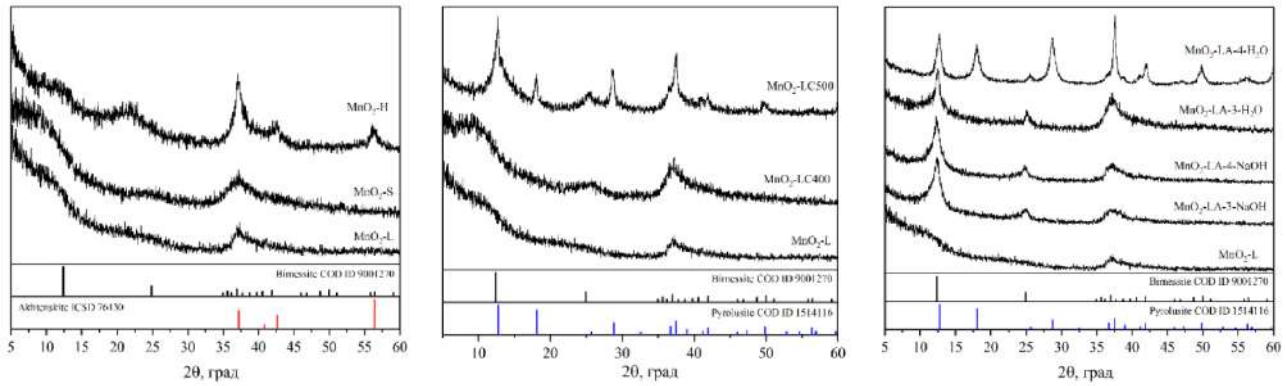


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: (а) полученных тремя методами MnO_2-L; MnO_2-S и MnO_2-H, (б) после термической обработки MnO_2-L при 400 и 500 °C, (в) после гидротермальной обработки MnO_2-L при 200°C в щелочи или в воде при 3 и 4 часах.

Для исходного образца MnO_2-L средний гидродинамический диаметр по данным ДРС составил 658±69 нм (модальный размер по лазерной дифракции – 317 нм),

а ζ-потенциал составил –25,6 мВ, что свидетельствует о достаточной стабильности дисперсии. После ультразвуковой обработки и центрифугирования при 6000 об/мин средний гидродинамический диаметр снизился до 128±2 нм, а при центрифугировании при 12000 об/мин – до 75±3 нм. Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 2а,б) эксфолиированных наночастиц показала, что они имеют форму стопок нанолистов. В ходе статистической обработки установлено, что распределения по размерам подчиняются логнормальному закону с модальными размерами: толщина – 5 нм, латеральный размер – 62 нм (рис. 2в,г). Таким образом, ультразвуковая эксфолиация с последующим центрифугированием позволяет эффективно получать наноразмерные частицы бирнессита с контролируемой морфологией (MnO_2-LUS).

Изучена адсорбционная способность δ-MnO_2 по отношению к кристаллическому фиолетовому. Исследования показали, что изотерма адсорбции (рис. 3) лучше всего описывается моделью Ленгмюра (r = 0,96) с максимальной адсорбцией 60 ± 5 мг/г и константой K = 5,6 ± 2,0 л/моль. Модель Фрейндлиха дала худшее соответствие (r = 0,92). Полученная ёмкость бирнессита сопоставима с часто используемыми сорбентами (TiO_2 - 56,3 мг/г, коммерческий β-MnO_2 - 0,7 мг/г). Такая высокая эффективность обусловлена развитой удельной поверхностью, наличием обменных позиций в межслоевом пространстве и электростатическим притяжением между положительно заряженными молекулами КФ и отрицательно заряженными слоями оксида.

На электронных спектрах поглощения после контакта КФ с δ-MnO_2 (рис. 4а) наблюдается снижение интенсивности основной полосы при 580–600 нм и гипсохромный сдвиг, что указывает на окислительную деструкцию КФ с последующим N-деметилированием. ИК-спектр бирнессита после адсорбции содержит характеристические полосы кристаллического фиолетового: 1589 $см^{-1}$ (ν(C=C)), 1371 $см^{-1}$ (ν(C–N)), 1174 $см^{-1}$ (ν(C–N)), что подтверждает присутствие адсорбированного красителя.

Для выяснения механизма удаления КФ были проведены эксперименты с добавками. В присутствии нитрита натрия, который конкурирует с красителем за окислительные центры Mn(IV), окисление подавляется, и форма спектра остаётся идентичной спектру исходного КФ – доминирует чистая адсорбция. Добавление изопропилового спирта, служащего ловушкой гидроксильных радикалов (•OH), не влияет на процесс, что указывает на отсутствие радикального механизма окисления. Следовательно, окислительная деструкция КФ происходит за счёт прямого переноса электрона от молекулы красителя к Mn(IV) на поверхности бирнессита. Качественная реакция с пероксодисульфатом аммония в присутствии Ag^+ доказала наличие ионов Mn^{2+} в растворе после реакции, что подтверждает восстановление Mn(IV) до Mn(II) и переход марганца в раствор. Таким образом, взаимодействие

кристаллического фиолетового с бирнесситом протекает по смешанному адсорбционно-окислительному механизму.

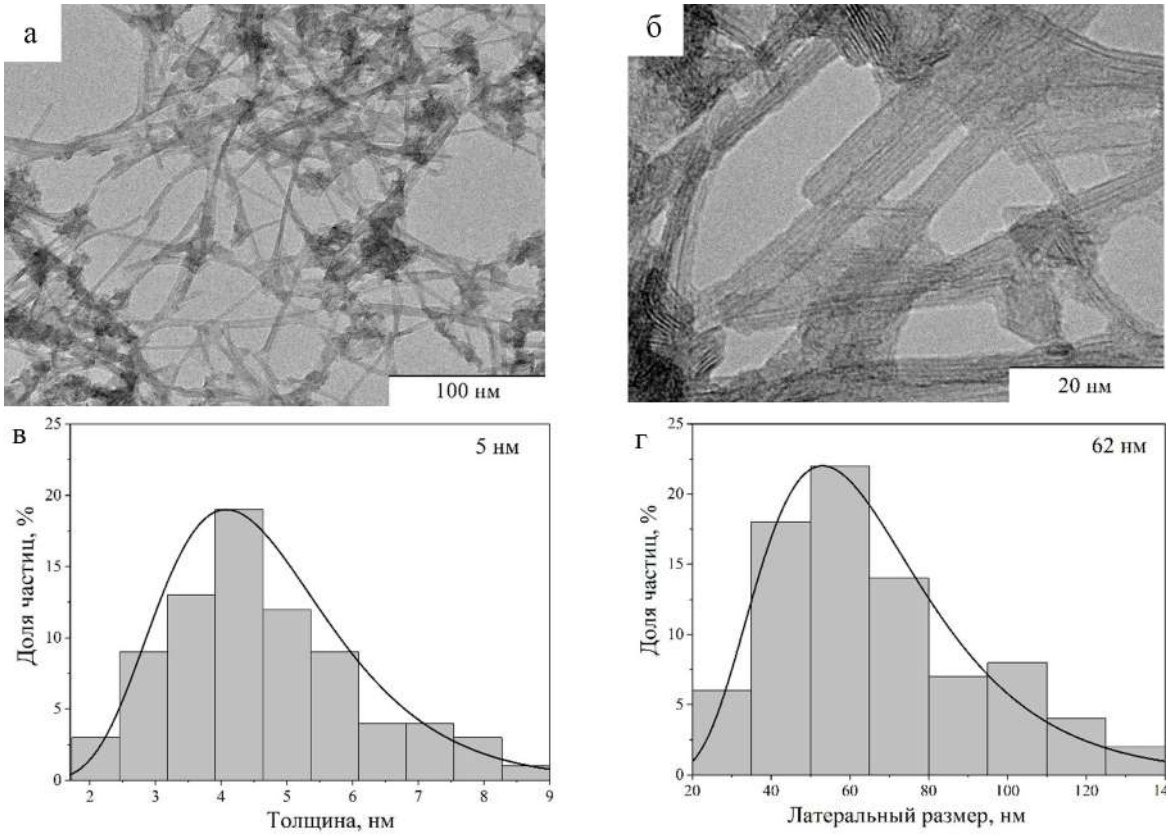


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии стопок нанолистов бирнессита после ультразвукового диспергирования (а, б) и диаграммы распределения нанолистов по размерам (в,г)

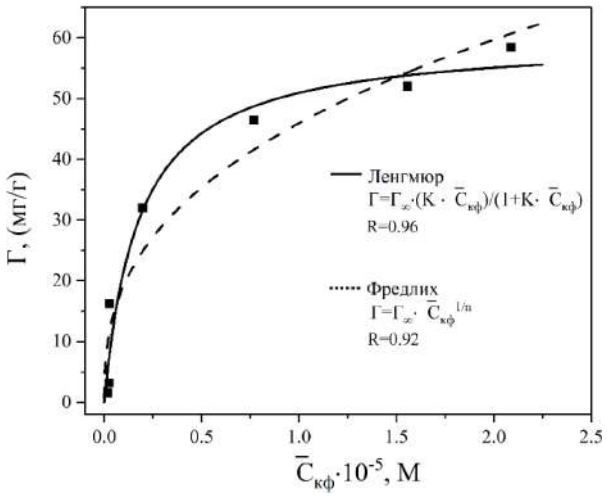


Рис. 3. Экспериментальная изотерма адсорбции кристаллического фиолетового на поверхности δ-MnO_2

Регенерация бирнессита этиловым спиртом показала, что материал сохраняет сорбционную способность: оптическая плотность раствора КФ после первой адсорбции составила $1{,}64\times10^{-6}$ моль/л, а после десорбции и повторной адсорбции – $2{,}23\times10^{-6}$ моль/л. Для сравнения удельной сорбционной активности исходного

MnO_2-L и эксфолиированного MnO_2-LUS бирнессита использовали гидрозоль (20 мл, ~13 мг), полученный центрифугированием при 12000 об/мин, и навеску исходного δ-MnO_2 (13 мг) в качестве контроля.

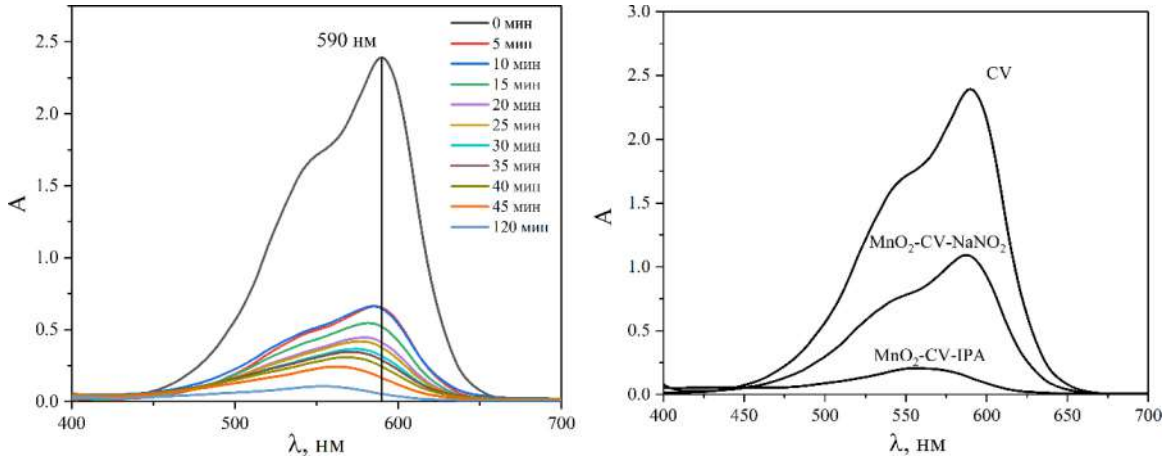


Рис. 4. Электронные спектры поглощения КФ при взаимодействии с δ-MnO_2: (а) изменения спектра во времени; (б) изменения спектра в присутствии нитрита натрия и изопропилового спирта

Через 60 мин контакта с раствором КФ степень сорбции для исходного образца составила ~42%, тогда как для эксфолиированной фракции – ~74%. Это убедительно демонстрирует значительно более высокую удельную сорбционную активность наноразмерных частиц, полученных после ультразвуковой эксфолиации.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2026-0004 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Händel M., Rennert T., Totsche K.U. A Simple Method to Synthesize Birnessite at Ambient Pressure and Temperature. Geoderma.2013;194;117–121.
2. Boichuk, A.; Boichuk, T.; Eledath-Changarath, M.; Krečmarová, M.; Abargues, R.; Boix, P.P.; Asensio, M.C.; Agouram, S.; Sánchez-Royo, J.F. High-Performance Biphasic Na_xMnO_2 Electrodes for Cost-Effective and High-Power Aqueous Sodium Batteries and Capacitors. Materials Advances.2025;6;1152–1163.
3. Kumar S., Brar R.S., Saha S., Dahiya A., Kalpana, Babu J.N. Synergistic Effect of Eco-Friendly Pistachio Shell Biomass on Nano-MnO_2 for Crystal Violet Removal: Kinetic and Equilibrium Studies. International Journal of Environmental Science and Technology.2023;20; 5123–5140.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЧАСТИЦ Zr-SBA-15: ОТ ВОЛОКОН К ПЛАСТИНКАМ И ГЛОБУЛАМ

С.А. Новикова[1], А.О. Еремина[1], Ю.Н. Зайцева[1], С.Д. Кирик[1,2], О.П. Таран[1,2]

[1]ИХХТ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
snovik.chem@gmail.com

Мезопористый материал SBA-15 с двумерной гексагональной структурой пор (p6mm) перспективен для катализа и адсорбции, однако чистый SBA-15 обладает слабой кислотностью и невысокой каталитической активностью. Введение циркония методом со-конденсации в самогенерируемой кислой среде с NaCl и Pluronic P123 позволяет повысить кислотность и стабильность материала. С ростом содержания Zr (до 20 мол. %) удельная поверхность снижается с 811 до 442 м²/г, объём пор – с 0,80 до 0,38 см³/г, а диаметр пор – с 81,0 до 59,6 Å; одновременно толщина стенок возрастает с 26,3 до 38,3 Å. Малоугловая рентгенография подтверждает сохранение гексагональной мезоструктуры при хорошем диспергировании циркония без образования кристаллического ZrO_2. ИК-спектры свидетельствуют о частичном замещении Si на Zr: полоса Si–O–Si смещается от 1080 до 1068 см⁻¹, а вместо полосы Si–O–H (949 см⁻¹) появляется плечо ~979 см⁻¹, отнесённое к связи Si–O–Zr. Морфология частиц изменяется от вытянутых волокон (0,5–3 мкм) до пластинок с зазубренными краями и далее до монолитных глобул при 20 мол. % Zr. Предложен гипотетический механизм формирования пластинчатых частиц, согласно которому ускоренная кинетика конденсации Zr и повышенная жёсткость каркаса «замораживают» структуру на ранней стадии сборки, препятствуя удлинению каналов.

Ключевые слова: *трансформация частиц; Zr-SBA-15; мезопористые материалы; со-конденсация; кислотность материала; морфология частиц; гексагональная мезоструктура; каталитическая активность*

TRANSFORMATION OF Zr-SBA-15 PARTICLES: FROM FIBERS TO PLATELETS AND GLOBULES

S.A. Novikova[1], A.O. Eremina[1], Yu.N. Zaitseva[1], S.D. Kirik[1,2], O.P. Taran[1,2]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
snovik.chem@gmail.com

Mesoporous SBA-15 with a 2D hexagonal pore structure (p6mm) is promising for catalysis and adsorption, but pure SBA-15 exhibits weak acidity and low catalytic activity. Incorporating zirconium via co-condensation in a self-generated acidic medium with NaCl and Pluronic P123 enhances

acidity and material stability. As Zr content increases (up to 20 mol. %), the specific surface area decreases from 811 to 442 m²/g, pore volume from 0.80 to 0.38 cm³/g, and pore diameter from 81.0 to 59.6 Å, while wall thickness increases from 26,3 to 38,3 Å. Small-angle XRD confirms retention of the hexagonal mesostructure with good Zr dispersion and no crystalline ZrO_2. IR spectra indicate partial Si-to-Zr substitution: the Si–O–Si band shifts from 1080 to 1068 cm⁻¹, and a shoulder at ~979 cm⁻¹ attributed to Si–O–Zr bonds replaces the Si–O–H band at 949 cm⁻¹. Particle morphology evolves from elongated fibers (0,5–3 μm) to platelets with serrated edges and then to monolithic globules at 20 mol. % Zr. A hypothetical formation mechanism is proposed whereby accelerated Zr condensation kinetics and increased framework rigidity "freeze" the structure at an early assembly stage, preventing channel elongation.

Keywords: *particle transformation; Zr-SBA-15; mesoporous materials; co-condensation; material acidity; particle morphology; hexagonal mesostructure; catalytic activity*

Введение

Мезопористые мезоструктурированные материалы представляют большой интерес благодаря сочетанию структурных и текстурных свойств, высокой гидротермальной стабильности и высокой плотности силанольных групп на поверхности, что делает их перспективными для функционализации и применения в материаловедении, катализе и адсорбции. Среди кремнеземных мезопористых материалов особенно выделяется SBA-15 с двумерной гексагональной структурой пор (p6mm), поскольку он превосходит MCM-41 по диаметру пор и гидротермальной стабильности. Однако наличие на поверхности силанольных групп обусловливает слабую кислотность и невысокую каталитическую активность, что ограничивает использование чистого SBA-15 как катализатора. В этом отношении цирконий представляет интерес, так как способен повышать кислотность, а также гидротермальную и термическую стабильность материала. Введение циркония может решить эту проблему.

Для модификации SBA-15 применяют два основных подхода: прямой синтез (со-конденсация) и постсинтетическую прививку. Постсинтетический метод позволяет вводить большее количество гетероатомов, но нередко приводит к агрегации оксидных частиц, ухудшению текстурных характеристик, неравномерности пор и частичной блокировке каналов. Прямой метод, напротив, обеспечивает лучший контроль над распределением активных центров и их дисперсностью. Поэтому введение Zr в структуру SBA-15 методом со-конденсации вызывает особый интерес, поскольку позволяет повысить кислотность и устойчивость материала по сравнению с чистым SBA-15.

Несмотря на значительное число работ, посвященных синтезу SBA-15, механизмы формирования Zr-содержащих пластинчатых частиц изучены недостаточно. Поэтому синтез Zr-SBA-15 методом со-конденсации в самогенерируемой кислой среде с NaCl и Pluronic P123, представляют собой актуальную и научно значимую задачу.

Экспериментальная часть

Синтез SBA-15. SBA-15 синтезировали растворением 2,6 г P123 в 100 мл 1,6 M HCl с последующим добавлением 5,8 г TEOS при 40 °C и интенсивном перемешивании. После 24 часов первичного осаждения смесь подвергали гидротермальной обработке при 80 °C в течение 24 часов, затем материал фильтровали, сушили на воздухе и при 80 °C 12 часов. Полученный порошок прокаливали на воздухе при 550 °C со скоростью нагрева 3 °C/мин и выдержкой 3 часа.

Синтез Z-S композитов. Циркониевые композиты получали прямым гидротермальным золь-гель методом без добавления минеральной кислоты, так как кислотность прекурсора циркония обеспечивала гидролиз TEOS и формирование упорядоченной структуры. Для этого 10 г P123 растворяли в 400 мл деионизированной воды, добавляли 5,9 г NaCl и перемешивали 2 часа при 35 °C, затем вводили рассчитанное количество $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и по каплям добавляли 21 г TEOS. Смесь перемешивали 24 часа при 35 °C, а дальнейшие стадии сушки, удаления шаблона и прокаливания проводили так же, как для SBA-15. Образцы обозначали как xZ-S, где x – молярное содержание $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ относительно TEOS, сокращённо Zr/Si.

Результаты и обсуждение

Таблица содержит состав, а также структурные и текстурные характеристики полученных катализаторов. После прокаливания содержание Zr оказывается ниже, чем в исходном геле, что показывает: часть циркония не встраивается в SBA-15 и остаётся в растворе. Площадь поверхности рассчитывали методом BET с поправкой Рукероля [1].

По мере увеличения содержания Zr у образцов уменьшаются удельная поверхность, общий объём пор и диаметр пор по сравнению с исходным SBA-15, что связывают со встраиванием Zr в каркас и/или осаждением цирконийсодержащих частиц на стенках пор. При 20 мол. % Zr удельная поверхность снижается с 811 до 442 м²/г, общий объём пор – с 0,80 до 0,38 см³/г, а диаметр пор – с 81,0 до 59,6 Å. Одновременно толщина стенок возрастает с 26,3 до 38,3 Å и более.

Для образца 20Z-S толщину стенок не определяли из-за невозможности надёжно выделить первое рентгеновское отражение. Это, вероятно, связано с почти полным заполнением пор ZrO_2 и/или ухудшением мезоструктурной упорядоченности. Микропористость также резко падает – с 329 до 6 м²/г, что объясняется частичной блокировкой пор мелкодисперсными доменами ZrO_2/Zr–O–Si, заполнением внутристеночной микропористости и постепенной потерей дальнего порядка.

Малоугловые рентгенограммы композитов содержат отражения (100), (110) и (200), характерные для двумерной гексагональной структуры SBA-15 с симметрией

p6mm. Для образца 5Z-S смещение этих пиков в область больших 2θ по сравнению с исходным SBA-15 указывает на сжатие мезопористой решётки, что связывают с включением циркония в аморфные стенки кремнезёма; на это также указывает инверсия интенсивностей отражений (110) и (200). При повышении содержания Zr до ≥10 мол. % пики высших порядков ослабевают или исчезают, что говорит о снижении дальнего порядка в упаковке пор, однако сохранение отражения (100) показывает, что мезопористая структура в целом сохраняется. На широкоугольных рентгенограммах наблюдается только широкое гало около 2θ ≈ 21°, характерное для аморфного SiO_2, без пиков кристаллического ZrO_2, что указывает на хорошее диспергирование циркония без агломерации.

Таблица.

Состав, структурные и текстурные характеристики образцов

Образец	Zr/Si, мол. %	S_{BET}, м²/г	V_{SP}, см³/г	D_{meso} (PSD max), Å	Параметр ячейки (a), Å	WT, Å
SBA-15	0.0	811	0.80	81.0	107.3	26.3
2.5Z-S	2.0	759	0.69	79.5	107.3	27.8
5Z-S	3.7	655	0.59	74.4	104.0	29.6
10Z-S	8.1	588	0.50	67.4	101.9	34.5
15Z-S	10.8	554	0.42	59.7	98.0	38.3
20Z-S	14.7	442	0.38	59.6	-	-

Все изотермы адсорбции-десорбции относятся к IV типу по IUPAC. Введение циркония почти не меняет их форму, но смещает петлю гистерезиса в область меньших относительных давлений. Распределение пор по размерам показывает уменьшение диаметра пор с ростом содержания Zr, что согласуется с его встраиванием в стенки SBA-15 и увеличением толщины стенок.

ИК-спектры показывают, что с увеличением содержания Zr ослабевают колебания Si–O, что соответствует частичному замещению Si на Zr в структуре. Основная полоса асимметричного растяжения Si–O–Si смещается от 1080 до 1068 $см^{-1}$, а вместо полосы Si–O–H при 949 $см^{-1}$ в цирконийсодержащих образцах появляется плечо около 979 $см^{-1}$, которое относят к связи Si–O–Zr. Отсутствие сигналов других соединений циркония подтверждает его хорошее распределение в мезопористой матрице и согласуется с данными РФА. Широкие полосы в областях 2800–3700 и 1638 $см^{-1}$ связаны с адсорбированной водой и/или силанольными группами, а изменение полосы 3745 $см^{-1}$ указывает на взаимодействие соединений циркония с изолированными силанольными группами.

Совместная конденсация с ZrOCl2·8H2O приводит к образованию коротких каналов в SBA-15 (рис.). Диапазон размеров частиц для классического SBA-15 составляет приблизительно 0,5-3 мкм. В нашем SBA-15 длина частиц (волокон)

составляет около 2-3 мкм. Образец 2.5Z-S состоит из вытянутых частиц длиной до 2 мкм и диаметром до 500 нм; эти частицы образуют пакеты (кластеры) размерами до 10×10 мкм. Также наблюдаются сферические частицы диаметром до 5 мкм. Длина частиц в образце 5Z S составляет приблизительно 0,3–0,5 мкм. Однако в этом случае каналы, вероятно, «склеиваются» друг с другом в результате различной скорости гидролиза циркония и кремнезема, что приводит к образованию пластинок с зазубренными краями (рис. c). Добавление 20 мол. % Zr приводит к образованию монолитной пористой структуры (глобулы) (рис. e). По-видимому, это следствие высокой концентрации ZrO2 на внешней поверхности частиц материала, что вызывает взаимное слипание частиц и образование агломератов на поверхности, создающих такой эффект. Картирование методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) показывает, что Zr/Si распределены равномерно (рис. f).

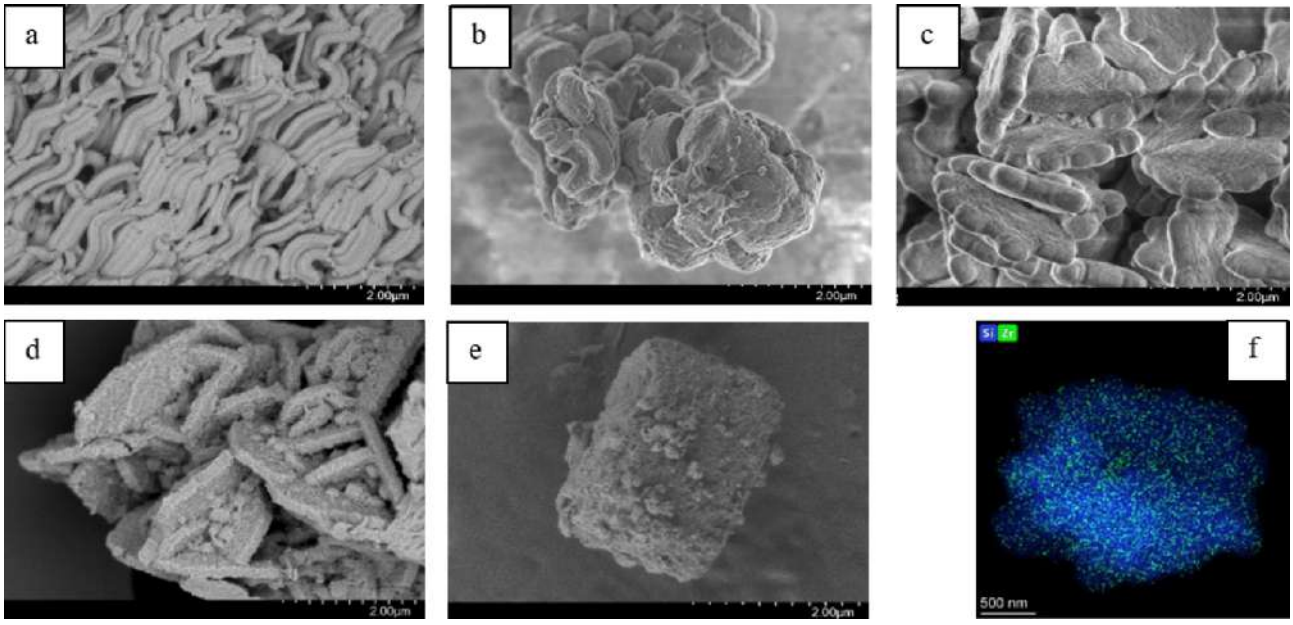


Рис. Микрофотографии СЭМ: a) SBA-15 и *x*Z-S композитов с содержанием Zr: b) 2.5%, c) 5%, d) 10%, e) 20%, f) распределение Zr-Si (ЭДС).

На изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ), четко видны продольные каналы и упорядоченные гексагональные поры. Композит 5Z-S с содержанием 5 мол. % Zr имеет четкую упорядоченную гексагональную структуру, подобную SBA-15. С увеличением содержания Zr упорядоченность образцов заметно снижается, особенно в случае 20 мол. % Zr.

Далее мы представляем механизм образования мезопористых частиц диоксида кремния с включенным цирконием, который предлагается в качестве гипотезы, основанной на косвенных наблюдениях и теоретическом анализе, а не в качестве экспериментально доказанного механизма.

В соответствии с устоявшимися моделями жидкокристаллического темплатирования и кооперативной сборки, полученный гибридный материал демонстрирует периодическое расположение мицелл на основе поверхностно-активных веществ, инкапсулированных в неорганический каркас. Механизм образования SBA-15 с включением Zr включает несколько ключевых стадий, которые заметно отличаются от традиционного синтеза SBA-15. Процесс начинается с растворения триблок-сополимера P123 в воде, образуя сферические мицеллярные темплаты с гидрофобным ядром из поли(пропиленоксида) (PPO) и гидрофильной оболочкой из поли(этиленоксида) (PEO). Раннее добавление NaCl увеличивает ионную силу среды и вызывает «эффект высаливания», который снижает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) триблок-сополимера P123, обогащает неорганические частицы вокруг мицелл, дегидратирует оболочку PEO и тем самым способствует росту мицелл и организации мезоструктуры в высокоупорядоченное гексагональное расположение.

Добавление $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в среду синтеза приводит к образованию гидролизованных цирконильных комплексов преимущественно циклического катиона $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ и родственных олигомерных частиц, которые обеспечивают кислотность из предшественников циркония и катализируют гидролиз TEOS [2]. Однако соединения Zr(IV) играют двойную роль: они взаимодействуют с гидрофильными цепями PEO P123, влияя на кривизну и организацию мицелл, а также закрепляются на кремнеземных стенках, прочно связываясь с мицеллами P123 [3].

Быстрая конденсация SiO_2, ускоренная соединениями Zr, способствует образованию коротких мезопористых каналов и ограничивает их рост в длину, в то время как пластинки расширяются в стороны. Таким образом, пластинка SBA 15 состоит из многочисленных плотно упакованных цилиндрических каналов, проходящих по толщине пластинки. Характерная тонкая морфология пластинки с короткими каналами связана с дискретным расположением этих цилиндрических мицелл P123 в плоскости пластинки. Неравномерная конденсация вокруг их концов создает волнистый эффект с повторяющимися полукруглыми элементами, напоминающими зубья гребня. Каждый канал растет почти независимо, вероятно, из-за жесткости, вызванной цирконием, в то время как общая морфология является результатом агрегации этих дискретных коротких каналов. Это приводит к образованию характерной тонкой морфологии с зазубренными краями и многочисленными плотно упакованными цилиндрическими каналами (рис. c,d).

Ключевое отличие от традиционного образования SBA-15 заключается в ускоренной кинетике Zr и повышенной жесткости каркаса, которые «замораживают» структуру на более ранней стадии сборки и предотвращают удлинение и реорганизацию

зацию каналов, которые обычно происходят в течение многих часов при обычном синтезе. Таким образом, электролиты могут явно контролировать синтез мезопористой кремнеземной структуры с помощью Pluronic, хотя фундаментальное понимание лежащих в основе механизмов остается ограниченным [4].

Заключение

Прямая гидротермальная соконденсация TEOS и хлорида цирконила в присутствии P123 и NaCl приводит к образованию хорошо упорядоченного SBA-15 с включением Zr в широком диапазоне соотношений Zr/Si. Мезоскопическая симметрия p6mm в значительной степени сохраняется, в то время как постепенное включение Zr вызывает сокращение гексагональной решетки, уменьшение размера и объема мезопор, утолщение стенок и почти полную потерю внутристеночной микропористости при максимальной загрузке Zr.

В модифицированном Zr мезопористом диоксиде кремния данные рентгеновской дифракции и спектроскопии указывают на преимущественно высокодисперсные частицы Zr, образующие связи Si-O-Zr, без обнаруживаемых кристаллитов ZrO2; любой внекаркасный ZrO_2, если он присутствует, вероятно, является аморфным или нанометрическим и находится ниже предела обнаружения рентгеновской дифракции.

Морфологически добавление Zr трансформирует волокна SBA-15 в пластинчатые частицы с короткими мезоканалами и зазубренными краями, а в конечном итоге – в глобулярные агрегаты с потерей упорядоченности мезоструктуры при высоком содержании Zr, в то время как картирование EDS подтверждает равномерное распределение Zr-Si по всей массе частиц.

Предложенный нами механизм образования связывает эту необычную пластинчатую морфологию с комбинированным воздействием NaCl на упаковку мицелл, ускорением конденсации диоксида кремния, вызванным Zr, и повышенной жесткостью каркаса, что фиксирует раннее состояние сборки, характеризующееся короткими цилиндрическими мицеллами. Полученный крупнопористый пластинчатый SBA-15 с доступными мезоканалами представляется перспективным в качестве носителя для иммобилизации крупных молекул и для каталитических применений, требующих легкого доступа к порам и умеренной кислотности.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН, Центра коллективного пользования «Национальный

центр исследования катализаторов» и Научно-исследовательского аналитического центра коллективного пользования СФУ

Список литературы

1. Rouquerol, J., P. Llewellyn, and F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents. Stud. Surf. Sci. Catal, 2007. 160(07): p. 49-56.
2. Chen, S.-Y., L.-Y. Jang, and S. Cheng, Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment. Chemistry of materials, 2004. 16(21): p. 4174-4180.
3. Chen, S.-Y., et al., A facile route to synthesizing functionalized mesoporous SBA-15 materials with platelet morphology and short mesochannels. Chemistry of Materials, 2008. 20(12): p. 3906-3916.
4. Teixeira, C., et al., The role played by salts in the formation of SBA-15, an in situ small-angle X-ray scattering/diffraction study. Langmuir, 2011. 27(11): p. 7121-7131.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Доровская, Т.Р. Гильманшина, И.В. Дубова, Е.А. Бурдакова, П.С. Дубинин, Д.Д. Малов, Д.В. Хлыстов, А.В. Фохт*

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

gtr1977@mail.ru

Изучено влияние Na^{+}, Ca^{2+}, Cr на процесс интеркалирования графита серной кислотой в присутствии бихромата калия. Установлено, что оптимальное время интеркаляции графита составляет 4-6 ч, что обеспечивает максимальное содержание летучих веществ (19,41 мас. %) и кратность расширения (97 раз при 700 °С). Для обеспечения стабильной степени расширения терморасширенного графита содержание кальция в продукте не более 0,05 мас.%.

Ключевые слова: интеркалирование графита; серная кислота; примеси металлов; кинетика процесса; дихромат калия; терморасширенный графит; степень расширения; содержание кальция

THE EFFECT OF METAL IMPURITIES ON THE KINETICS OF GRAPHITE INTERCALATION WITH SULFURIC ACID

A.A. Dorovskaya, T.R. Gilmanshina, I.V. Dubova, E.A. Burdakova, P.S. Dubinin, D.D. Malov, D.V. Khlistov, A.V. Fokht*

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

gtr1977@mail.ru

The effect of Na^{+}, Ca^{2+}, and Cr on the process of graphite intercalation with sulfuric acid in the presence of potassium dichromate has been studied. It has been established that the optimal time for graphite intercalation is 4-6 hours, which ensures the maximum content of volatile substances (19.41 wt. %) and the degree of expansion (97 times at 700 °C). To ensure a stable degree of expansion in thermally expanded graphite, the calcium content in the product should not exceed 0.05 wt.%.

Keywords: *graphite intercalation; sulfuric acid; metal impurities; process kinetics; potassium dichromate; thermally expanded graphite; expansion degree; calcium content*

Введение

Получение расширенного графита методом химического интеркалирования является одним из основных промышленных способов. В классической («традиционной») технологии в качестве окислителя используется дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), который вводится в сернокислотную среду [1, 2]. Ионы хрома (Cr^{+6}), являясь сильным окислителем, обеспечивают перенос заряда на углеродную матрицу, способ-

ствуя внедрению анионов серной кислоты в межслоевое пространство. Однако хром также остается в системе в виде примеси (в интеркалированном графите и сточных водах), влияя на кинетику процесса и конечные свойства материала.

Согласно литературным данным, эффективность терморасширения графита существенно зависит от состава интеркалята и природы присутствующих катионов. При увеличении доли Na^+ в интеркалированном слое степень расширения снижается, поскольку происходит образование малолетучих сульфатных соединений натрия, не обеспечивающих необходимого газового давления в области термошока 200–300 °С. В связи с этим содержание Na^+ в готовом продукте должно быть минимальным, а присутствие Ca^{2+} – строго ограниченным, так как щелочноземельные катионы также ухудшают формирование эффективно расширяющихся структур. Оптимизация условий интеркаляции серной кислоты и состава окислительной системы позволяет получать высоко интеркалированные соединения типа graphite bisulfate, которые демонстрируют выраженное вспучивание при нагреве [3].

Известно, что сольватированные ионы натрия способны к интеркаляции в графит с образованием менее стабильных соединений [4], а натрий-интеркалированные структуры характеризуются пониженной термодинамической устойчивостью [5]. Кроме того, графитбисульфат чувствителен к воздействию влаги и повышенных температур, что может ускорять процессы деинтеркаляции при длительном контакте с водной средой [6]. Наличие катионов Na^+ и Ca^{2+} в воде для промывки, которые могут проникать в межслоевое пространство графита и вступать в реакцию ионного обмена. Процесс ускоряется при повышенных температурах и длительном времени контакта графита с водой, что подтверждается исследованиями [3, 7].

Целью данной работы является оценка влияния примесей металлов на кинетику интеркалирования графита серной кислотой и степень расширения графита.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования служил природный чешуйчатый графит марки ГО-1. Интеркалирование проводили традиционным методом, используя в качестве окислительной смеси концентрированную серную кислоту и дихромат калия, схема представлена на рис. 1.

В ходе работы варьировали продолжительность процесса интеркаляции: 2, 4 и 6 ч. После окисления и промывки получали интеркалированный графит (ИГ).

Термическое расширение (вспучивание) образцов проводили при 700 °С. Степень расширения определяли согласно ГОСТ Р 50019.1–92.

Содержание хрома в отработанных растворах оценивали методом йодометрии. Качество интеркалированного графита на содержание примесей хрома, щелочных

и щелочноземельных металлов контролировали методом РСА, содержание летучих веществ – по ГОСТ 17818.3–90.

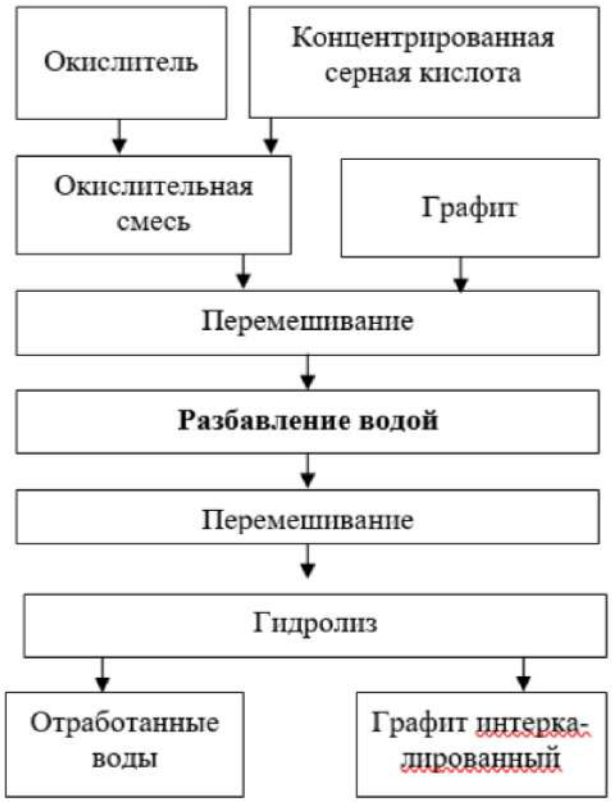


Рис. 1. Технология интеркалирования графита

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по кратности расширения графита в зависимости от времени окисления и температуры представлены в рис. 1-3.

Содержание летучих веществ возрастает в интервале 0–8 ч нелинейно (рис. 2).



Рис. 2. Динамика изменения содержания летучих в интеркалированном графите

Первые 2 ч происходит максимально накопление летучих с 0,95 в природном графите до 17,09 % в интеркалированном. Далее скорость интеркаляции замедляется

от 2 до 6 ч интеркаляции с 17,09 до 19,41 мас. %, при этом скорость накопления снижается (8,1 % за первые 2 ч против 5,1 % за следующие 2 ч), что указывает на приближение к равновесному состоянию системы.

Данная зависимость напрямую коррелирует с кратностью расширения графита, что подтверждает определяющую роль интеркалированной серной кислоты в механизме вспучивания (рис. 3).

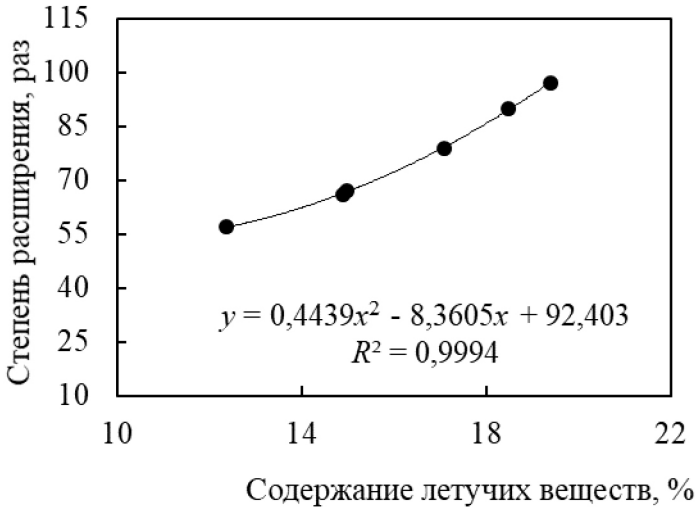


Рис. 3. Влияние содержания летучих на кратность расширения интеркалированного графита

Увеличение времени интеркаляции до 8 ч приводит к снижению содержания летучих на 36 % (с 19,41 до 12,38 мас. %) и падению кратности расширения до 57 раз (на 41 %).

Это может быть объяснено несколькими параллельными процессами. Возможное замещение протонированных интеркалянтов (HSO_4^-, H_2SO_4) на нелетучие соли металлов ($NaHSO_4$, $CaSO_4$) в межслоевом пространстве графита подтверждается ростом содержания Ca^{2+} до 6 ч (с 0,032 до 0,043 мас. %) при одновременном снижении Na^+ и K^+ после 4 ч (рис. 4).

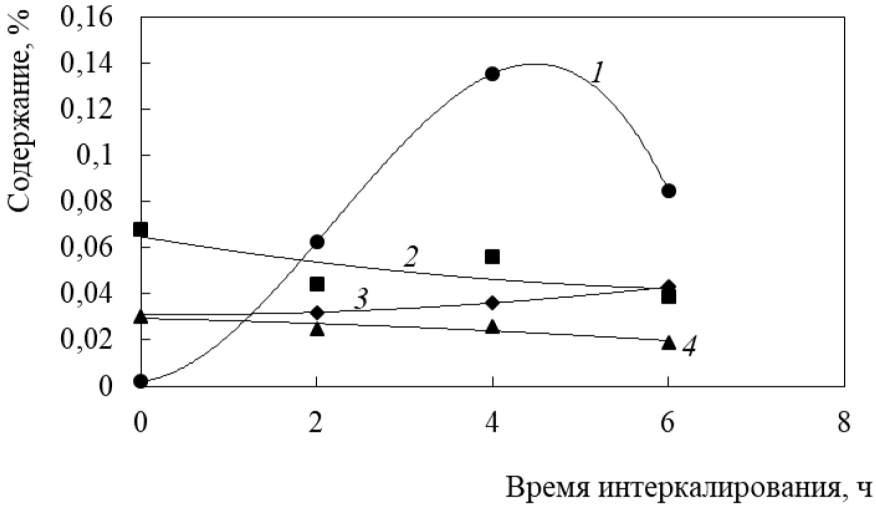


Рис. 4. Динамика изменения содержание хрома (*1*, ●), калия (*2*, ■), кальция (*3*, ◆) и натрия (*4*, ▲) в интеркалированном графите по данным РСА

Одновременное частичное вымывание интеркалированной кислоты при длительном контакте с реакционной средой, особенно при истощении окислителя ($K_2Cr_2O_7$). Кроме того, возможно переокисление графитовой матрицы с образованием дефектов структуры, на что указывает снижение содержания хрома после 4 ч (с 0,1353 до 0,0848 мас. %), свидетельствующее о восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} и его вымывании.

На основе представленных экспериментальных данных (время интеркаляции, содержание летучих, степень расширения, содержание металлических примесей) можно рассчитать кинетические параметры процесса. Кинетический анализ показал, что процесс интеркаляции описывается моделью с насыщением ($R^2 = 0,96$). Максимальная скорость накопления летучих наблюдается в первые 2 ч (17,09 %), после чего процесс замедляется, приближаясь к равновесию при 6 ч (19,41 %).

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что оптимальное время интеркаляции графита серной кислотой в присутствии дихромата калия составляет 4-6 ч, что обеспечивает максимальное содержание летучих веществ (19,41 мас. %) и кратность расширения (97 раз при 700 °С).

2. Показано, что кинетика накопления металлических примесей зависит от заряда катиона: двухзарядные ионы (Ca^{2+}) продолжают накапливаться до 6 ч (с 0,032 до 0,043 мас.%), тогда как содержание однозарядных (Na^+, K^+) и хрома (Cr) снижается после 4 ч, что указывает на различный механизм ионного обмена в межслоевом пространстве графита.

3. Превышение времени интеркаляции более 6 ч приводит к деградации интеркалята: снижение содержания летучих на 36 % и падение кратности расширения на 41 %, что объясняется замещением протонированных интеркалянтов на нелетучие соли металлов и частичным вымыванием серной кислоты ($k_degrad = 0,225\ ч^{-1}$).

4. Рекомендовано контролировать содержание кальция в продукте не более 0,05 мас.% для обеспечения стабильной кратности расширения терморасширенного графита.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-13-20020, https://rscf.ru/project/26-13-20020/, за счет целевого финансирования (гранта) Красноярского краевого фонда науки

Список литературы

1. Гильманшина Т.Р., Дубова И.В., Ольшевский М.Ю., Королева Г.А., Твердохлебова Т.В. Повышение экологичности технологии окисления графитов. Экология и промышленность России. 2025;29(8);8–12.

2. Гильманшина Т.Р., Ольшевский М.Ю., Дубова И.В., Доровская А.А. Цикличная технология интеркалирования графитов. Обогащение руд. 2025;4;3–7.
3. Wu Liqiong, Li Weiwei, Li Peng, Shutian, Liao, Shengqiang, Qiu, Chen Mingliang, Yufen Guo, Li Qi, Zhu Chao, Liu Liwei. Powder, paper and foam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite. Small. 2014;10(7); 1421–1429.
4. Park J., Xu Z. L., Kang K. Solvated ion intercalation in graphite: sodium and beyond. Frontiers in chemistry. 2020;8;432.
5. Moriwake Hiroki, Kuwabara Akihide, Fisher Craig A. J., Ikuhara Yuichi. Why is sodium-intercalated graphite unstable? RSC advances. 2017;7(58);36550–36554.
6. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and characterization of graphite intercalation compounds with sulfuric acid. Crystals. 2022;12(3);421.
7. Au Heather, Rubio Noelia, Buckley David J., Mattevi Cecilia, Shaffer Milo S. P. Thermal decomposition of ternary sodium graphite intercalation compounds. Chemistry – A European Journal. 2020;26(29);6545–6553.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ PCP ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С АЛКИНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТОНОВ

С.А. Воронов[1,2], И.А. Остапенко[1], В.В. Верпекин[1], О.С. Чудин[1], Г.В. Бурмакина[1]*

[1]Институт химии и химической технологии – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
v18v114a@gmail.com

*Электрохимическими методами изучены редокс-превращения новых пинцерных комплексов никеля(II) (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOMe (**1**), COOEt (**2**), (4-$C_6H_3N_2S$) (**3**)] на различных электродах в ацетонитриле без добавления донора протонов и в его присутствии. Установлено, что редокс-превращения и стабильность комплексов **1-3** на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле при добавлении донора протонов зависят от природы терминального алкинильного лиганда и концентрации протонов. Предложен механизм электрохимического восстановления протонов до водорода в присутствии пропиолатных комплексов **1** и **2**. Ключевой стадий процесса является кислотно-инициируемое элиминирование терминального лиганда с образованием ацетонитрильного комплекса никеля(II) [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni(NCMe)]$^+$, который непосредственно участвует в каталитическом цикле.*

Ключевые слова: *каталитическая активность; пинцерные комплексы никеля(II); алкинильные лиганды; электрохимическое восстановление протонов; редокс-превращения; ацетонитрил; механизм катализа; элиминирование лиганда*

CATALYTIC ACTIVITY OF PCP-TYPE NICKEL(II) PINCER COMPLEXES WITH ALKYNYL LIGANDS IN ELECTROCHEMICAL PROTON REDUCTION REACTIONS

S.A. Voronov[1,2], I.A. Ostapenko[1], V.V. Verpekin[1], O.S. Chudin[1], G.V. Burmakina[1]*

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology – a separate division of the Federal Research Center of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
v18v114a@gmail.com

*Redox transformations of new nickel(II) pincer complexes (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOMe (**1**), COOEt (**2**), (4-$C_6H_3N_2S$) (**3**)] were studied using electrochemical methods at various electrodes in acetonitrile in the absence of the proton donor and in its presence. It has been established that redox*

*transformations and stability of the complexes **1-3** at the glassy carbon electrode in acetonitrile in the presence of the proton donor depend on the nature of the terminal ligand and the proton concentration. A mechanism of the electrochemical proton reduction in the presence of the propyolate complexes **1**, **2** has been proposed. The key step of the process is the acid-induced elimination of the terminal ligand leading to the nickel(II) acetonitrile complex [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni(NCMe)]$^{+}$ formation, this complex is directly involved in the catalytic cycle.*

Keywords: *catalytic activity; nickel(II) pincer complexes; alkynyl ligands; electrochemical proton reduction; redox transformations; acetonitrile; catalytic mechanism; ligand elimination*

Введение

Красноярский край считается одним из ведущих промышленных центров России, являясь ключевым регионом по добыче и переработке цветных металлов. Согласно последним аналитическим данным на территории Красноярского края производится более 70% никеля, важное место занимает производство металлического никеля, который получают электролитическом рафинированием для последующего изготовления никельсодержащих катодных материалов и катализаторов. Особого внимания заслуживают каталитические системы на основе переходных металлов, которые обладают высокой каталитической активностью в реакциях переноса водорода. Молекулярный водород используется как восстановитель, технологический газ или компонент в некоторых производствах металлургии и промышленности [1]. Однако традиционный метод его получения из природного газа сопряжен с выбросами углекислого газа в атмосферу, что негативно влияет на окружающую среду. Альтернативным методом рассматривается процесс получения водорода с нулевым углеродным следом при электрохимическом восстановлении протонов (ЭВП) в присутствии катализаторов [2]. Катализаторы оказывают существенное влияние на протекание процесса выделения водорода способствуя уменьшению перенапряжения и увеличению эффективности этого процесса. Поэтому, поиск доступных катализаторов на основе переходных металлов и их изучение в ЭВП является в настоящее время актуальной задачей. Среди многообразия соединений никеля выделяются пинцерные комплексы, которые благодаря тридентатной координации лиганда с металлом обладают повышенной термической стабильностью вследствие чего зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных процессов, включая электрохимическое восстановление протонов до водорода [3]. Простота синтеза, доступность исходных реагентов и уникальные химические свойства образующихся металлорганических соединений делают эти соединения перспективными объектами для дальнейших исследований, открывающих новые возможности для развития металлургии и энергетики на основе никелевого сырья Красноярского края.

Поэтому целью настоящей работы является электрохимическое исследование редокс-превращений и каталитической способности новых комплексов никеля(II) с различными терминальными алкинильными лигандами (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOMe, COOEt, 4-$C_6H_3N_2S$] в реакциях электровосстановления протонов.

Результаты и их обсуждение

Методами циклической вольтамперометрии на платиновом (Pt), стеклоуглеродном (СУ) и классической полярографии на ртутном капающем (р.к.э.) электродах в ацетонитриле изучены электрохимические превращения комплексов (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOMe (**1**), COOEt (**2**), 4-btd (btd = $C_6H_3N_2S$) (**3**)] и их прекурсоров (рис. 1). Для волн окисления и восстановления комплексов **1-3** наблюдается линейный характер зависимости тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала, что свидетельствует о диффузионно-контролируемом переносе электрона при редокс-превращениях комплексов.

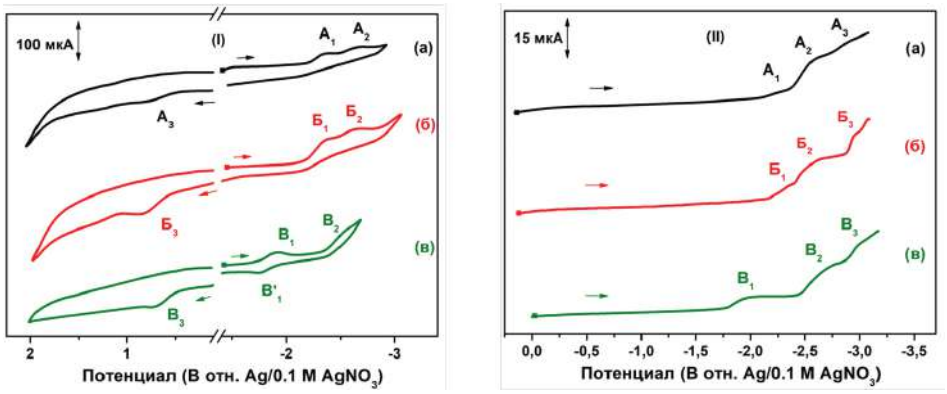


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на стеклоуглеродном (I) и полярограммы на ртутном капающем электродах (II) комплексов (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOMe (а), COOEt (б), 4-btd (в)] в ацетонитриле (0.1 M Et_4NBF_4, 2 мМ, V = 25 мВс$^{-1}$)

Установлено, что окисление **1-3** протекает в одну необратимую одноэлектронную стадию с переходом Ni^{II}/Ni^{III}. Комплексы **1-3** восстанавливаются по различным механизмам в зависимости от природы материла рабочего электрода. Восстановление на Pt электроде наблюдается только для комплекса **3** и протекает в одну обратимую одноэлектронную стадию. На СУ электроде комплексы восстанавливаются в две, и на р.к.э. – в три последовательные стадии. Причем при значительно отрицательных потенциалах на р.к.э. наблюдается образование металлической черни на поверхности ртути. Показано, что присоединение электронов на первой стадии восстановления комплексов **1-3** происходит на терминальном алкинильном лиганде. Для комплекса **3** обратимость первой одноэлектронной стадии свидетельствует об образовании относительно устойчивого анион-радикала, последующее двухэлектронное восстановление которого наблюдается на второй стадии.

Предложны схемы редокс-превращений комплексов на различных электродах в ацетонитриле (рис. 2).

Окисление комплексов **1-3** на Pt и СУ электродах:

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}X - e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{III}X]^+$$

Восстановление **1** и **2** на СУ и р.к.э. электродах:

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}X + e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}X]^{\bullet -}$$

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}X]^{\bullet -} + MeCN \rightarrow (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{I}(NCMe) + X^-$$

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{I}(NCMe) + e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{0}(NCMe)]^-$$

Дальнейшее восставноление на р.к.э.:

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{0}(NCMe)]^- \rightarrow Ni^0 + (^{Ph}POCOP^{Ph})^- + MeCN$$

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})^- + e^- \rightarrow (^{Ph}POCOP^{Ph})^{2-}$$

Первые стадии восстановления **3** на СУ и р.к.э. электродах:

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}\text{-}C\equiv C\text{-}(4\text{-}btd) + e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}\text{-}C\equiv C\text{-}(4\text{-}btd)]^{\bullet -}$$

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}\text{-}C\equiv C\text{-}(4\text{-}btd)]^{\bullet -} + 2e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{0}(NCMe)]^- + [C\equiv C\text{-}(4\text{-}btd)]^-$$

Рис. 2. Схема окисления и восстановления комплексов никеля(II) **1-3** на различных электродах в ацетонитриле

Таким образом, комплексы **1-3** восстанавливаются на СУ и р.к.э. электродах по EE и EECE-механизмам, соответственно (C – химическая, E – электрохимическая стадия). На р.к.э. происходит восстановление комплексов **1-3** с образованием металлического никеля. Поэтому для дальнейших исследований электрохимического поведения комплексов в присутствии донора протонов в качестве электрода выбрали стеклоуглеродный, который обеспечивает достаточно широкий диапазон рабочих потенциалов от +2.0 до -2.9 отн. Ag/0.1 M $AgNO_3$ без восстановления комплексов **1-3** до металла. В качестве донора протонов использовали раствор $HBF_4 \cdot Et_2O$ (далее HBF_4) в ацетонитриле (рис. 3). Ранее нами показано, что электрохимическое восстановление HBF_4 в ацетонитриле на СУ электроде протекает в две последовательные стадии и согласуется с известным механизмом электровосстановления протонов до водорода [4].

Установлено, что редокс-превращения и стабильность комплексов зависят от природы терминального алкинильного лиганда и количества донора протонов. Показано, что при добавлении донора протонов к раствору пропиолатных комплексов **1** и **2** наблюдается смещение потенциалов их окисления и восстановления в анодную область, что свидетельствует о взаимодействии протонов с комплексами.

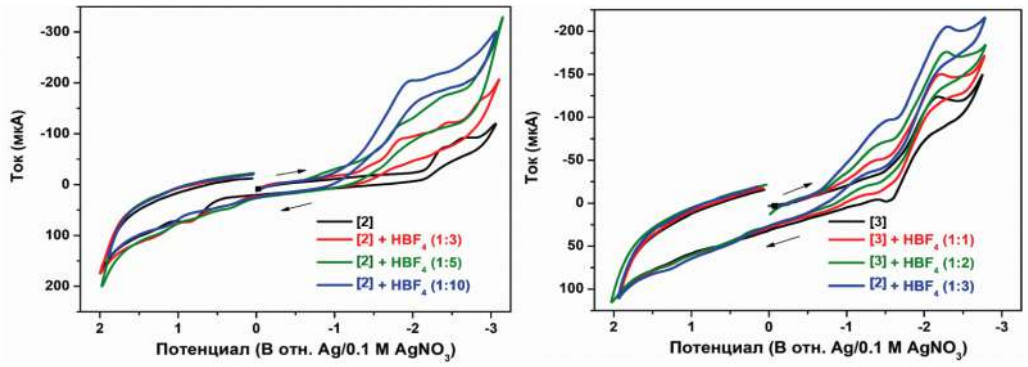


Рис. 3. Цикличсекие вольтамперограммы комплексов (^{Ph}POCOP^{Ph})Ni-C≡CR [R = COOEt (**2**), (4-btd) (**3**)] на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле в присутствии донора протонов (0.1 M Et_4NBF_4, 2 мМ, V = 25 мВс$^{-1}$)

При дальнейшем добавлении протонов наблюдается увеличение тока пика волны восстановления протонированного комплекса, с сохранением волн его окисления, что свидетельствует об устойчивости комплексов **1** и **2** в изученных условиях и протекании электрокаталитического процесса с их участием. В отличие от **1** и **2**, комплекс **3** неустойчив в присутствии избытка сильной кислоты и распадается до соединений, не катализирующих ЭВП, о чем свидетельствует изменение его редокс-свойств: исчезновение волн окисления, появление дополнительных волн восстановления комплексов. Различными методами оценены каталитические характеристики комплексов **1** и **2** в реакции электрохимического восстановления протонов.

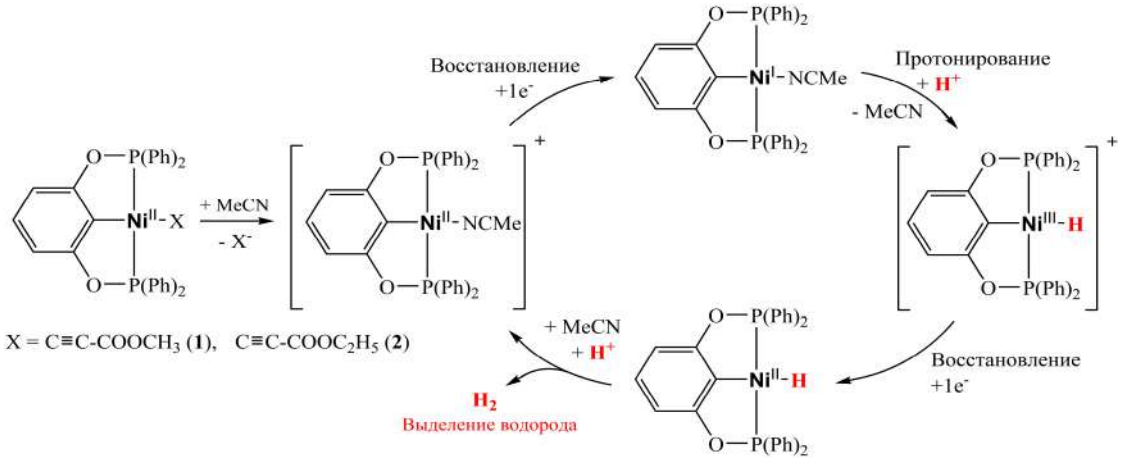


Рис. 4. Каталитический цикл электрохимического восстановления протонов до водорода в присутствии комплексов **1** и **2**

Показано, что перенапряжение по водороду и каталитическая активность **1**, **2** в присутствии избытка HBF_4 существенно не зависит от природы заместителя в пропиолатном лиганде. Поэтому можно предположить, что комплексы **1** и **2** являются прекатализаторами и в присутствии донора протонов происходит кислотно-опосредованное элиминирование терминального алкинильного лиганда с

образованием ацетонитрильного комплекса никеля(II) $[(^{Ph}POCOP^{Ph})Ni^{II}(NCMe)]^{+}$. Предложена схема реакций ЭВП с участием комплексов **1** и **2** (рис. 4):

Таким образом, электрохимическое восстановление протонов до водорода в присутствии комплексов **1** и **2** протекает по ECEC-механизму через образование ацетонитрильных и гидридных комплексов никеля в различных степенях окисления. Полученные результаты, демонстрируют перспективу использования пинцерных комплексов для получения экологически чистого водорода.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 2026-0009).

Список литературы

1. Yosef S. Hydrogen as a clean and sustainable energy for green future. Sustainable Technologies for Green Economy. 2021; 1(1): 1–6.
2. Artero V. Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity. Coordination Chemistry Reviews. 2005; 249(15): 1518–1535.
3. Lawrence M. A.W., Thompson C., Lorraine S. C. Pincer complexes in photo- and electro- catalytic hydrogen evolution (HER) and carbon dioxide reduction reactions (CO_2RR). Inorg. Chim. Acta. 2024; 560: 121829.
4. Burmakina G.V., Zimonin D.V., Verpekin V.V., Sychev V.V., Rubaylo A.I. A comparative study of electrochemical reduction of levulinic acid on various electrodes in organic solvents. ChemPhysChem. 2024; 25(18): e202300900.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ФЕРРИТА СОСТАВА $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$

Ю.П. Рязанцева[1], С.В. Сайкова[1,2], Д.И. Немкова[1]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
piven26@mail.ru

Методами щелочного и анионообменного соосаждения синтезированы образцы высокоэнтропийного феррита состава $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$. Для обоих способов установлена высокая степень осаждения катионов металлов: 97,6 % при щелочном соосаждении и 94,6% при анионообменном. По данным рентгенофазового анализа после прокаливания при 650 °С сформировалась преимущественно фаза кубической шпинели. Содержание основной фазы составило 97,9 и 85,4 %, а размер областей когерентного рассеяния – 34 ± 4 и 25 ± 1 нм соответственно. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы, синтезированные методом щелочного осаждения, имеют преимущественно округлую форму и средний размер 39,0 ± 1,4 нм.

Ключевые слова: *высокоэнтропийный феррит; шпинель; соосаждение; анионообменное осаждение; рентгенофазовый анализ; просвечивающая электронная микроскопия*

SYNTHESIS OF A HIGH-ENTROPY FERRITE WITH THE COMPOSITION $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$

Yu.P. Ryazantseva[1], S.V. Saykova[1,2], D.I. Nemkova[1]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – separate division of the Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center” of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
piven26@mail.ru

High-entropy ferrite $Zn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ was synthesized by alkaline co-precipitation and anion-exchange co-precipitation methods. A high degree of metal cation precipitation was achieved for both methods: 97.6% for alkaline co-precipitation and 94.6% for anion-exchange co-precipitation. X-ray diffraction showed the predominant formation of a cubic spinel phase after calcination at 650 °C. The main phase content was 97.9% and 85.4%, with coherent scattering region sizes of 34 ± 4 nm and 25 ± 1 nm, respectively. Transmission electron microscopy revealed that the particles synthesized by alkaline co-precipitation were predominantly rounded in shape and had an average size of 39.0 ± 1.4 nm.

Keywords: high-entropy ferrite; spinel; co-precipitation; anion-exchange precipitation; X-ray diffraction; transmission electron microscopy

Введение

Высокоэнтропийные ферриты представляют собой многокомпонентные оксидные материалы со структурой шпинели, в катионной подрешётке которых статистически распределены пять и более элементов в близких или равных соотношениях. Повышение конфигурационной энтропии способствует стабилизации твёрдого раствора и позволяет сочетать в одном материале термическую и химическую устойчивость, магнитные, каталитические и электрохимические свойства [1].

Высокоэнтропийный феррит состава $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ содержит пять двухзарядных катионов с близкими ионными радиусами при сохранении электронейтральности структуры. Для данного материала описаны магнитомягкое поведение, каталитическая активность в процессах парового реформинга и возможность применения в электрохимических источниках тока [1–3]. Фазовый состав и дисперсность таких систем в значительной степени определяются способом получения и термообработки.

Традиционный твёрдофазный синтез высокоэнтропийных ферритов требует продолжительного нагревания при высоких температурах и может сопровождаться ростом и спеканием частиц. Методы соосаждения обеспечивают смешение компонентов на уровне раствора и позволяют снизить температуру последующего формирования шпинельной фазы. Особый интерес представляет анионообменное осаждение, при котором сильноосновный анионит в ОН-форме служит источником гидроксид-ионов. Их постепенное поступление в реакционный объём создаёт более мягкие условия образования прекурсора и исключает непосредственное введение избытка щёлочи [4, 5].

Целью настоящей работы являлся синтез высокоэнтропийного феррита состава $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$ методами щелочного и анионообменного соосаждения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали растворы нитратов Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Mg(II). Концентрация растворов солей двухзарядных металлов составляла 0,4 моль/л, раствора Fe(III) – 0,8 моль/л. Для каждого синтеза смешивали по 2 мл растворов Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Mg^{2+} и 10 мл раствора Fe^{3+}. Эксперименты проводили в двух параллелях.

При щелочном соосаждении к раствору Fe(III) добавляли 1 мл 0,1 М винной кислоты для частичного связывания ионов железа и сближения условий осаждения компонентов. В смесь вводили бромид цетилтриметиламмония при (n(ЦТАБ)/n(Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}) = 1/60), после чего по каплям приливали 35,2 мл 1 М NaOH. Осаждение проводили 10 мин при перемешивании со скоростью

300 об/мин. Осадок фильтровали, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали 2 ч при 110 °С и прокаливали 3 ч при 650 °С.

Для анионообменного соосаждения использовали сильноосновный анионит АВ-17-8 в ОН-форме с полной обменной ёмкостью 2,782 моль-экв/г. Рассчитанную навеску анионита приводили в контакт со смесью растворов нитратов металлов и перемешивали 1,5 ч при 60 °С со скоростью 120 мин$^{-1}$. Перед отделением анионита смесь охлаждали до 10 °С. Смолу отделяли через сито и дважды элюировали 20 мл 1 М HNO_3. Осадок промывали водой, высушивали 2 ч при 80 °С и прокаливали 3 ч при 650 °С.

Полноту перехода катионов в твёрдую фазу оценивали комплексонометрически по их суммарному содержанию в маточных растворах, промывных водах и кислотных элюатах. Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции в CuKα-излучении; количественное содержание фаз определяли методом Ритвельда, а размер областей когерентного рассеяния – по уравнению Дебая–Шеррера. Морфологию щелочного образца изучали методом просвечивающей электронной микроскопии; элементный состав оценивали энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, а локальную кристаллическую структуру – по картинам микродифракции электронов.

Результаты и обсуждение

Комплексонометрическое определение показало высокую степень осаждения катионов металлов для обоих способов. При щелочном соосаждении она составила 97,6 %, при анионообменном – 94,0 и 95,2 % в двух параллелях, то есть в среднем 94,6 %. В случае анионообменного метода основная часть катионов, оставшихся в жидких фазах, обнаружена в кислотных элюатах. Это указывает на частичное удерживание компонентов на поверхности зёрен анионита либо в осадке, закреплённом на смоле; в маточных растворах и промывных водах их содержание было значительно ниже.

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 1. Для обоих продуктов наблюдаются максимумы, соответствующие плоскостям (111), (220), (311), (222), (400), (422) и (333) кубической шпинельной структуры. Наряду с основной ферритовой фазой присутствуют дополнительные рефлексы гематита Fe_2O_3.

Количественный фазовый анализ показал, что щелочной образец содержит 97,9% высокоэнтропийного феррита и 2,1 % Fe_2O_3, тогда как для анионообменного образца содержание фаз составляет 85,4 и 14,6 % соответственно. Более высокая доля гематита при анионообменном синтезе может быть связана с особенностями формирования многокомпонентного прекурсора и недостаточной продолжи-

тельностью или температурой термообработки для полного вхождения железа в шпинельную структуру.

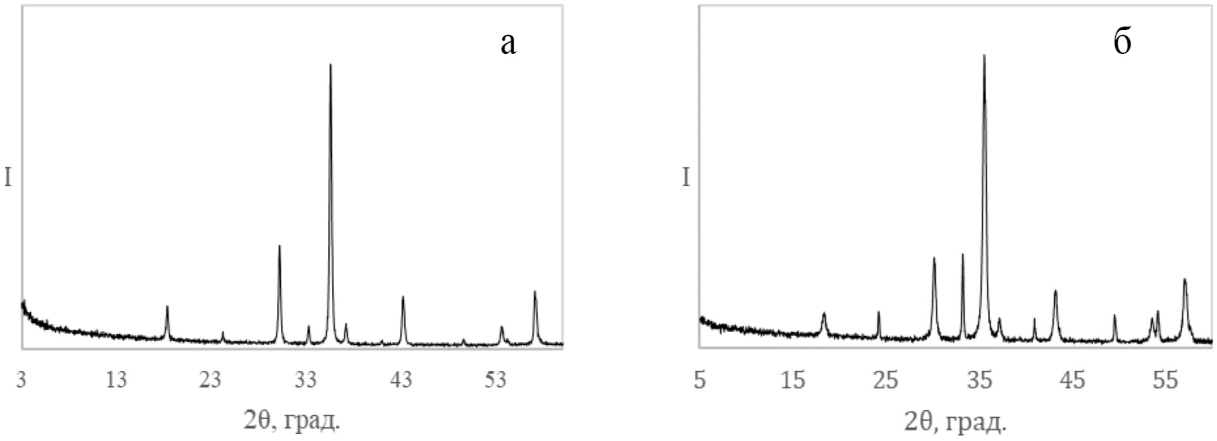


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$, полученных щелочным (а) и анионообменным (б) соосаждением; * – Fe_2O_3

Также меньшее содержание Fe_2O_3 в образце, полученном щелочным соосаждением, может быть связано с использованием ЦТАБ, который вводили как стабилизирующую добавку для регулирования размера и агрегации образующихся частиц. Основные количественные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Характеристики полученных образцов

Метод	Степень осаждения, %	ВЭФ, %	Fe_2O_3, %	ОКР ВЭФ, нм	Параметр ячейки, Å
Щелочной	97,6	97,9	2,1	34 ± 4	8,3820 ± 0,0004
Анионо-обменный	94,6	85,4	14,6	25 ± 1	8,3968 ± 0,0004

Размер областей когерентного рассеяния для анионообменного образца составил 25 ± 1 нм, что меньше значения 34 ± 4 нм для щелочного образца. Полученный результат согласуется с постепенным поступлением OH^--ионов из анионита и более мягким формированием прекурсора. Небольшое различие параметров элементарной ячейки может быть связано с неодинаковым распределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями и локальными искажениями многокомпонентной шпинельной решётки.

На рис. 2 представлены результаты исследования щелочного образца методом просвечивающей электронной микроскопии. Частицы имеют преимущественно округлую, близкую к сферической форму. Средний размер, определённый по результатам обработки микрофотографий, составил 39,0 ± 1,4 нм, что согласуется с размером области когерентного рассеяния, рассчитанным по данным РФА – 34 ± 4 нм.

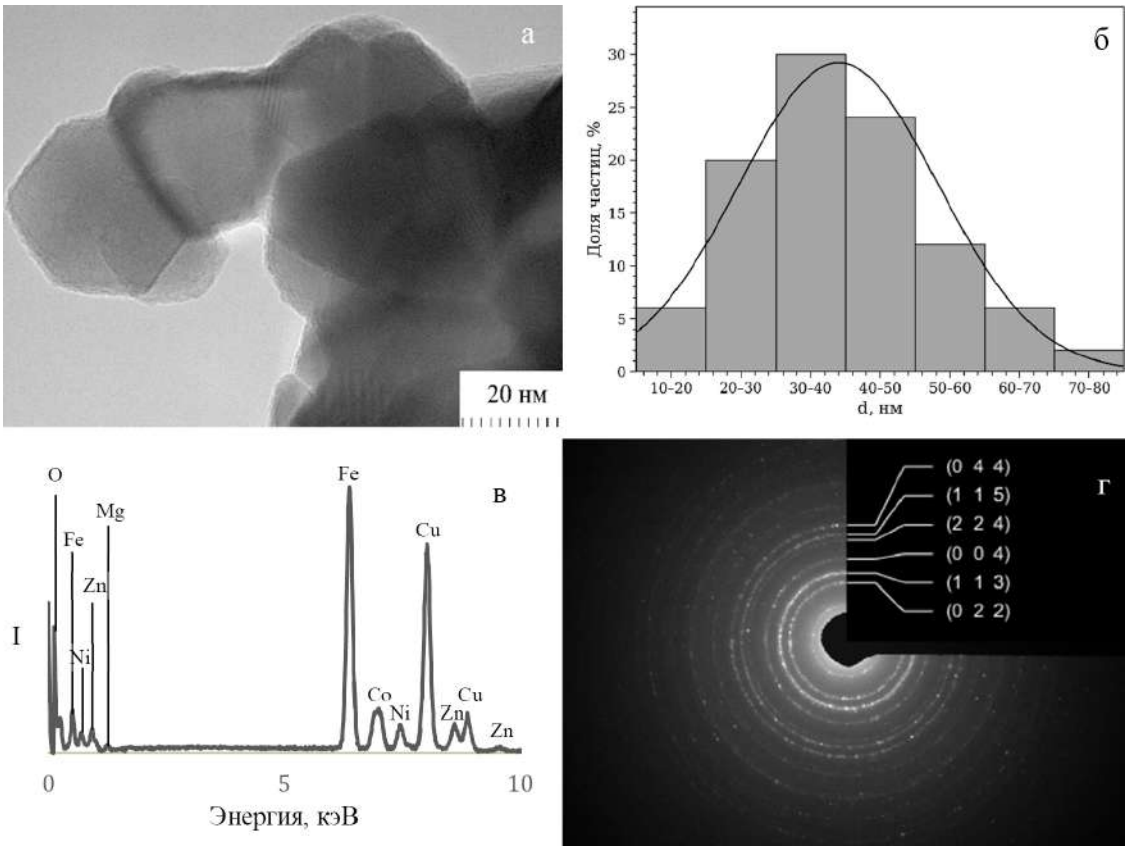


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ (а), распределение частиц по размерам (б), энергодисперсионный рентгеновский спектр (в) и картина микродифракции электронов (г) щелочного образца $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$

Энергодисперсионный спектр подтверждает присутствие в образце Zn, Co, Ni, Cu, Mg, Fe и O. Набор колец на картине микродифракции электронов соответствует ферритной фазе и согласуется с результатами РФА. Гидродинамический диаметр частиц в водной среде составил около 1000 нм для щелочного и 1100 нм для анионообменного образца, а дзета-потенциал – 0 и +7 мВ соответственно. Значительное превышение гидродинамического диаметра над размером первичных частиц и низкие абсолютные значения дзета-потенциала свидетельствуют об их агрегации в водной среде.

Заключение

Методами щелочного и анионообменного соосаждения получены образцы высокоэнтропийного феррита $Zn_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Fe_2O_4$. 2 По данным РФА установлено, что образцы, полученные щелочным и анионообменным соосаждением, содержат фазу ВЭФ со структурой кубической шпинели. Содержание основной фазы составило 97,9% для щелочного метода и 85,4% для анионообменного метода. Более высокое содержание Fe2O3 в образце, полученном анионообменным методом, может быть связано с локальными искажениями шпинельной решётки

вследствие различия ионных радиусов катионов, а также с особенностями формирования прекурсора при выбранных условиях синтеза. Показано, что анионообменное соосаждение приводит к формированию меньших кристаллитов: ОКР составила 25 ± 1 нм, а 34 ± 4 нм для щелочного соосаждения. По данным ПЭМ для щелочного образца установлено, что частицы имеют преимущественно округлую форму, а их средний размер составляет 39,0 ± 1,4 нм, что сопоставимо с размером ОКР. При этом оба образца склонны к агрегации в водной среде, что подтверждается высокими значениями гидродинамического диаметра и низкими значениями дзета-потенциала.

Для обоих методов установлена высокая степень осаждения катионов металлов: 97,6 % для щелочного соосаждения и 94,6% для анионообменного соосаждения. Однако образцы, полученные анионообменным методом, содержат повышенное количество примесной фазы Fe_2O_3, поэтому для получения фазово чистого ВЭФ необходимо дальнейшее уточнение условий синтеза.

Список литературы

1. Ai J., Shuai Y., Hu M., Cheng L., Luo S., Li W., Chen Z., Hu L., Zhou Z. Microstructural evolution and catalytic properties of novel high-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn). Ceramics International. 2023;49:22941–22951.
2. Nam K.H., Wang Z., Luo J., Marschilok E., Yan A. High-Entropy Spinel Oxide Ferrites for Battery Applications. Chemistry of Materials. 2024;36(12):4481–4494.
3. Xu L., Wang L., Li Y., Song Q., Tian Z., Wang C., Zhao M., Gao N. A novel high-entropy spinel ferrites $(CoNiCuZnMg)Fe_2O_4$ catalyst for H_2 production via steam reforming of derived volatiles from polypropylene and waste cooking oil. Chemical Engineering Journal. 2024;488:150767.
4. Немкова Д.И. Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля и гибридных материалов на их основе: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2025. 181 с.
5. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized Using Anion-Exchange Resin: Influence of Synthesis Parameters on the Cubic Phase Stability. Materials. 2023;16(6):2318.

РАЗРАБОТКА АНИОНООБМЕННОГО МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА ЦИНКА $ZnAl_2O_4$

А.Ю. Павликов[1,2], Д.В. Карпов[1,2], С.В. Сайкова[1,2]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия
hahanka@yandex.ru

Разработан новый энергоэффективный и экологически безопасный метод синтеза нанодисперсной цинковой шпинели (ZnAl2O4) с использованием сильноосновного гелевого анионита АВ-17-8 в OH^--форме в качестве осадителя. Данный метод синтеза позволяет избежать трудоемких стадий промывки, снижает температуру прокаливания, необходимую для формирования однофазной шпинели, до 600 °С и сокращает время термообработки до 1 ч. Полученный продукт характеризуется размерами кристаллитов 14 нм и удельной поверхностью до 90,8 м²/г. Механизм формирования включает локальное пересыщение, создаваемое ионным обменом, что обеспечивает высокую гомогенность прекурсора и узкое распределение частиц по размеру. Метод прост, воспроизводим, масштабируем и экологически безопасен, не требует агрессивных реагентов - и пригоден как для лабораторного, так и для промышленного получения ZnAl2O4 с улучшенными свойствами для фотокаталитических, люминесцентных и сенсорных применений.

Ключевые слова: *анионообменный метод; синтез нанодисперсного алюмината цинка; цинковая шпинель; анионит АВ-17-8; однофазная шпинель; размеры кристаллитов; удельная поверхность; ионный обмен*

DEVELOPMENT OF ANION-EXCHANGE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF NANODISPERSED ZINC ALUMINATE $ZnAl_2O_4$

A.Yu. Pavlikov[1,2], D.V. Karpov[1,2], S.V. Saykova[1,2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
hahanka@yandex.ru

A novel energy-efficient and environmentally friendly method for the synthesis of nanodispersed zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) spinel has been developed, employing a strongly basic gel-type anion exchanger AV-17-8 in the hydroxyl form as a precipitant. The proposed approach eliminates the need for laborious washing steps, reduces the calcination temperature for single-phase spinel formation to 600 °C, and shortens the heat treatment time to 1 h. The obtained product exhibits crystallite sizes

of 14–34 nm and a specific surface area up to 90.8 m^2/g. The formation mechanism involves local supersaturation created by anion exchange, which ensures high precursor homogeneity and a narrow particle size distribution (average particle size of 21±5 nm at 700 °C). The method is simple, reproducible, scalable, and environmentally benign (no ammonia or aggressive reagents), making it suitable for both laboratory and industrial production of $ZnAl_2O_4$ with enhanced properties for photocatalytic, luminescent, and sensor applications.

Keywords: *anion exchange method; synthesis of nanodispersed zinc aluminate; zinc spinel; anionite AV-17-8; single-phase spinel; crystallite size; specific surface area; ion exchange*

Введение

Алюминат цинка ($ZnAl_2O_4$) со структурой шпинели является функциональным оксидным материалом, который находит широкое применение в качестве матрицы для люминофоров, фотокатализатора для разложения органических загрязнителей и получения водорода, компонента керамических композитов, защитных покрытий от коррозии и УФ-излучения, а также в газовых сенсорах и оптоэлектронных устройствах. Благодаря высокой термической и химической стабильности, широкой запрещённой зоне (около 3,8 эВ) и способности к катионным замещениям, этот материал привлекает внимание исследователей во всём мире. Однако для реализации его потенциала необходимо получение наноразмерных порошков с контролируемыми морфологией, размером частиц и удельной поверхностью, а также с высокой чистотой и однофазностью.

Традиционные методы синтеза $ZnAl_2O_4$ имеют существенные недостатки. Твердофазный синтез требует длительного высокотемпературного отжига (1200-1300 °C) и последующего энергоёмкого помола, что ведёт к загрязнению и росту частиц. Методы соосаждения гидроксидов с использованием аммиака или щелочей [1]. позволяют снизить температуру образования шпинели до 750 °C, однако требуют длительного (до 24 ч) старения при комнатной температуре, последующей фильтрации, многократной промывки для удаления ионов аммония и нитрат-ионов, а также сушки в течение 12 ч. Общее время синтеза превышает 36 ч, а применение дополнительных стадий очистки увеличивает трудоёмкость и объём жидких отходов. Золь-гель процесс с лимонной кислотой и этиленгликолем даёт наночастицы при 500-900 °C, но требует точного дозирования органических добавок и двухстадийной термообработки, при этом для высоких температур удельная поверхность резко падает [2].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием мочевины и глицина требует сложного контроля соотношения топлив, а при отклонении от оптимума в продукте остаются примеси (ZnO, аморфные фазы, углерод) [3]. Механохимический синтез даёт нанокристаллический продукт при

комнатной температуре, но требует дорогостоящего высокоэнергетического размола, сопряжён с загрязнением материалом шаров и камеры и также не исключает последующего отжига [4]. Ионообменные методы на катионитах обеспечивают получение шпинели при 600-1000 °С, но монофазность достигается только при 1000 °С, а предварительный синтез катионообменной матрицы и длительная сушка (24 ч) усложняют процесс [5].

Таким образом, существует потребность в разработке простого, быстрого, энергоэффективного и легко масштабируемого метода, позволяющего получать однофазный наноразмерный $ZnAl_2O_4$ с узким распределением частиц по размерам и высокой удельной поверхностью без использования дополнительных стадий очистки и агрессивных реагентов.

Цель настоящей работы - разработать новый способ синтеза нанодисперсного алюмината цинка, основанный на анионообменном осаждении с использованием сильноосновного гелевого анионита в гидроксильной форме, который позволил бы значительно упростить технологию, снизить температуру и длительность термообработки, а также улучшить характеристики целевого продукта.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили нитрат цинка гексагидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), нитрат алюминия нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), а также промышленный сильноосновный анионит АВ-17-8 с полистирольной матрицей, содержащей четвертичные аммониевые группы $-N^+(CH_3)_3$. Анионит переводили в гидроксильную форму последовательной обработкой растворами NaOH (2 М) с промежуточными выдержками по 1 ч, затем промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивали при 60 °С. Перед синтезом навеску анионита заливали водой на 5 мин для набухания.

Для приготовления реакционного раствора навески солей (0,595 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 1,500 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, что соответствует молярному соотношению Zn:Al = 1:2) растворяли в 50 мл дистиллированной воды. Затем к полученному раствору добавляли рассчитанную массу набухшего анионита АВ-17-8.

Процесс осаждения проводили при перемешивании на шейкере (120 $мин^{-1}$) при температуре 60 °С в течение 1 часа. В этих условиях гидроксид-ионы, выделяющиеся из анионита при обмене на нитрат-ионы, создают локальное пересыщение, необходимое для гомогенного зарождения гидроксосолей цинка и алюминия, которые после отжига переходят в шпинель. По окончании перемешивания смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0,16 мм для отделения анионита (крупные гранулы), а затем осадок прекурсора отделяли от маточного раствора

вакуумной фильтрацией. Важно отметить, что стадия промывки осадка полностью исключалась, поскольку анионит не вносит посторонних ионов, а нитрат-ионы связываются смолой. Полученный влажный осадок сушили при 80 °C в сушильном шкафу в течение 2 ч, после чего подвергали обжигу в муфельной печи на воздухе при температурах 600 и 700 °C в течение 1 ч. Выход продукта (по массе относительно исходных солей) составил 96 %, при этом около 4 % металлов оставались в фазе анионита в виде сорбированных катионов.

Результаты и обсуждение

Фазовый состав и структуру полученных порошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре с излучением CuKα. Уточнение параметров элементарной ячейки и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 3. Для образца, обожжённого при 600 °C (рис. 1), наблюдались все характерные рефлексы кубической шпинели (пространственная группа Fd3m) без каких-либо дополнительных пиков, свидетельствующих о наличии ZnO, Al_2O_3 или других промежуточных фаз. Параметр элементарной ячейки составил 8,0922 ± 0,0018 Å, что хорошо согласуется с литературными данными для стехиометрического $ZnAl_2O_4$. Размер кристаллитов (ОКР), определённый из полнопрофильного анализа, был равен 14,43 ± 0,15 нм, а рассчитанная удельная поверхность (по формуле $S = 6/(\rho \cdot D)$, где ρ - теоретическая плотность) составила 90,8 м²/г. Это значение значительно превышает показатели, получаемые при соосаждении с аммиаком при аналогичной температуре (обычно 30-50 м²/г), что обусловлено более равномерным зарождением и меньшей агломерацией частиц.

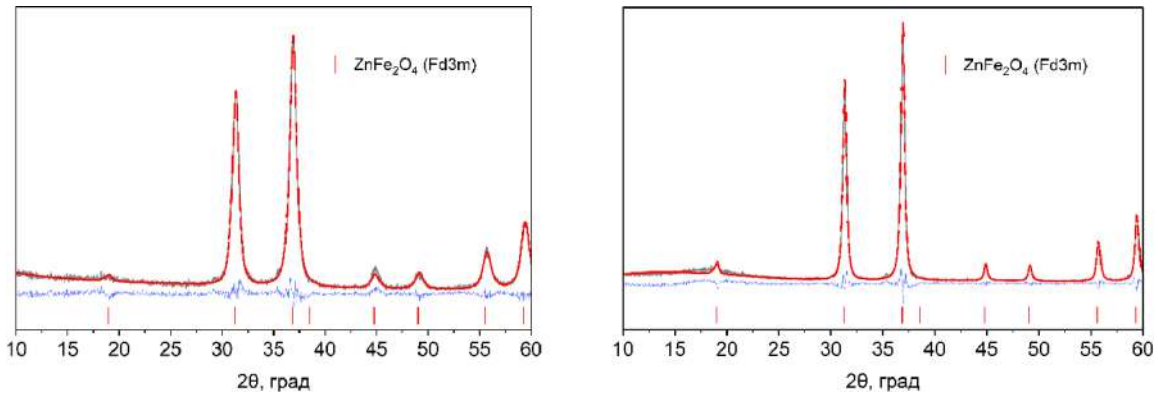


Рис.1. Рентгенограммы образцов $ZnAl_2O_4$, полученных после прокаливания прекурсоров при 600 °C (слева) и 700 °C (справа), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия).

При повышении температуры обжига до 700 °C рефлексы становятся более узкими и интенсивными, что указывает на рост кристаллитов. Параметр ячейки

несколько уменьшился до 8,0889 ± 0,0009 Å, что может быть связано с релаксацией напряжений и улучшением кристалличности. Размер ОКР возрос до 34,1 ± 0,5 нм, удельная поверхность снизилась до 61,6 м²/г. Тем не менее, даже при 700 °C частицы остаются в наноразмерном диапазоне, что подтверждается прямыми измерениями методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На микрофотографиях (рис. 2) видны хорошо огранённые частицы, преимущественно сферической или овальной формы, однородные по морфологии и размерам. Средний размер частиц для образца, обожжённого при 700 °C, составил 21 ± 5 нм, что близко к значению ОКР, что говорит о монокристаллической природе частиц.

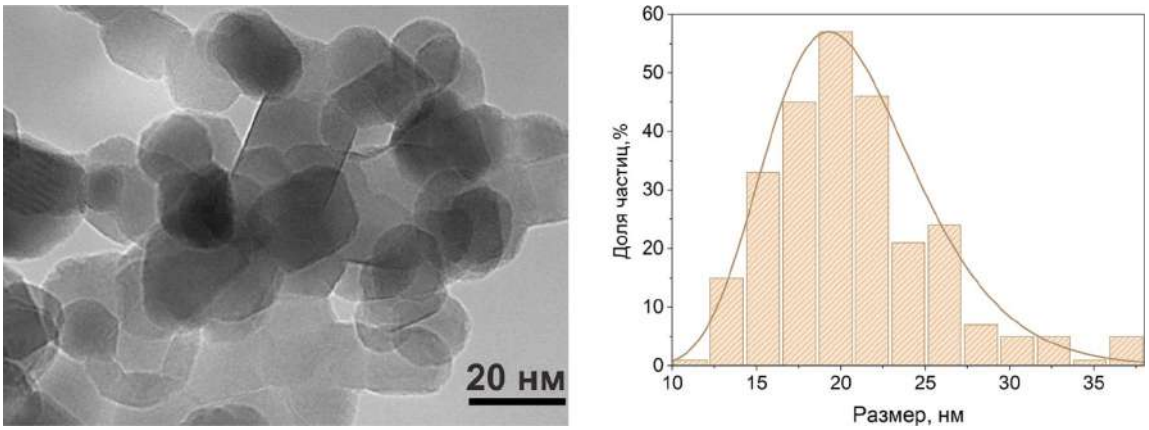


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц $ZnAl_2O_4$ (слева) и диаграмма распределения частиц по размерам (справа)

Полученные результаты демонстрируют, что анионообменный синтез позволяет формировать чистую шпинель уже при 600 °C. Более того, время термической обработки сокращено до 1 ч, а общая длительность процесса снижена до ~3-4 ч. Исключение стадий промывки не только упрощает методику, но и устраняет риск загрязнения продукта остаточными ионами осадителя, что положительно сказывается на его химической чистоте и, как следствие, на функциональных свойствах.

Механизм происходящего, по-видимому, связан с тем, что при контакте водного раствора нитратов с анионитом в ОН-форме происходит обмен анионов (NO_3^- на OH^-), сопровождающийся локальным подщелачиванием среды внутри гранул смолы и вблизи их поверхности. Это приводит к постепенному осаждению гидроксидов или основных солей цинка и алюминия, причём стехиометрическое соотношение катионов в осадке определяется исходным раствором и не нарушается, так как анионит сорбирует лишь анионы. Полученный прекурсор обладает высокой гомогенностью на молекулярном уровне, что способствует образованию шпинели при относительно низких температурах. Кроме того, в процессе синтеза не образуется аммиак или другие летучие продукты, требующие улавливания, а использованный анионит может быть регенерирован и применён многократно.

Заключение

Разработан новый энергоэффективный и экологичный способ получения наноразмерного порошка алюмината цинка ($ZnAl_2O_4$) с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в гидроксильной форме в качестве осадителя. Предложенный метод позволяет: исключить трудоёмкие и длительные стадии промывки осадка от ионных примесей; снизить температуру обжига для формирования однофазной шпинели до 600 °С и сократить время термообработки до 1 ч; получить нанодисперсный продукт со средним размером кристаллитов ~14-34 нм и удельной поверхностью до 90,8 м^2/г; обеспечить высокую химическую чистоту и узкое распределение частиц по размерам без применения агрессивных сред и сложного оборудования.

Предлагаемый синтез прост, воспроизводим, легко масштабируется и может быть рекомендован для лабораторного и промышленного получения $ZnAl_2O_4$ с улучшенными характеристиками для фотокаталитических, люминесцентных и сенсорных применений. В дальнейшем планируется исследовать каталитическую активность полученных порошков и возможности легирования переходными металлами непосредственно в процессе анионообменного осаждения.

Финансирование. Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России (FSRZ-2026-0011) и базового проекта ИХХТ СО РАН (FWES-2026-0004).

Список литературы

1. Vinitha N., Rachana R., Mini Krishna K. Low-temperature Co-precipitation Synthesis of ZnAl2O4 Nanophosphors Probing its Luminescent, Antibacterial and Anticancer Potentials // Journal of Fluorescence. - 2025. - Т. 35. - С. 3873-3881
2. Ávalos-Marrón E. et al. Facile sol-gel synthesis of ZnAl2O4 spinel nanoceramics for photocatalytic applications: H2 production and MB dye degradation //Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2025. - Т. 113. - №. 1. - С. 109-122
3. Mirbagheri S. A., Masoudpanah S. M., Alamolhoda S. Structural and optical properties of ZnAl2O4 powders synthesized by solution combustion method: Effects of mixture of fuels //Optik. - 2020. - Т. 204. - С. 164170
4. Fabian M. et al. A simple and straightforward mechanochemical synthesis of the far-from-equilibrium zinc aluminate, ZnAl2O4, and its response to thermal treatment // RSC Advances. - 2015. - Т. 5. - С. 54321-54328
5. Шергин А. В. и др. Ионообменный синтез алюмината цинка //Вестник НИЯУ МИФИ. - 2023. - Т. 11. - №. 1. - С. 80-86

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ Ag С АНТИБИОТИКАМИ ЦЕФАЛОСПОРИНОВОГО РЯДА

М.Ю. Флерко[*], *С.А. Воробьев*

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук, Красноярск, Россия
mflerko@list.ru

Исследовано взаимодействие наночастиц серебра (AgNPs), синтезированных методом Кэри Ли, с антибиотиками цефалоспоринового ряда: цефтриаксоном, цефотаксимом, цефазолином и цефоперазоном. Установлено, что характер взаимодействия антибиотиков с поверхностью AgNPs существенно влияет на коллоидную стабильность полученных композиций. Для систем с цефотаксимом, цефазолином и цефоперазоном наблюдалась ускоренная агрегация наночастиц, тогда как композиция с цефтриаксоном характеризовалась повышенной стабильностью. Полученные композиции проявляли синергетическое антибактериальное действие в отношении E.coli и S.aureus. При длительном хранении в течение 150 суток установлена полная потеря антибактериальной активности всех композиций, сопровождающаяся частичным разрушением антибиотиков и образованием тонкой плёнки сульфида серебра (Ag_2S) на поверхности AgNPs.

Ключевые слова: *физико-химические закономерности; гидрозоли серебра; наночастицы серебра; антибиотики цефалоспоринового ряда; коллоидная стабильность; синергетическое антибактериальное действие; агрегация наночастиц; сульфид серебра*

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF THE INTERACTION OF Ag HYDROSOLS WITH CEPHALOSPORIN ANTIBIOTICS

M.Yu. Flerko[*], *S.A. Vorobyev*

Institute of Chemistry and Chemical Engineering,
Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
mflerko@list.ru

The interaction of silver nanoparticles (AgNPs) synthesized by the Carey Lea method with cephalosporin antibiotics, including ceftriaxone, cefotaxime, cefazolin, and cefoperazone, was investigated. The nature of the interaction between the antibiotics and the AgNP surface was found to significantly affect the colloidal stability of the resulting composites. Accelerated nanoparticle aggregation was observed in systems containing cefotaxime, cefazolin, and cefoperazone, whereas the ceftriaxone-containing composite exhibited enhanced stability. The resulting composites demonstrated synergistic antibacterial activity against E.coli and S.aureus. After 150 days of storage, all composites completely lost

their antibacterial activity, accompanied by partial degradation of the antibiotics and the formation of a thin silver sulfide (Ag_2S) layer on the AgNP surface.

Keywords: *physicochemical patterns; silver hydrosols; silver nanoparticles; cephalosporin antibiotics; colloidal stability; synergistic antibacterial effect; nanoparticle aggregation; silver sulfide*

Введение

Одной из наиболее серьёзных проблем современной медицины является рост антибиотикорезистентности патогенных микроорганизмов. По данным Всемирной организации здравоохранения - устойчивость бактерий к существующим антибактериальным препаратам представляет глобальную угрозу для здравоохранения [1]. Причина роста антибиотикорезистентности разнообразны и включают чрезмерное или неправильное использование антибиотиков, а также широкое применение в промышленном сельском хозяйстве и пищевой промышленностях [2,3]. Разработка новых антибиотиков требует значительных финансовых затрат и длительных клинических исследований, поэтому перспективным направлением считается поиск способов повышения эффективности уже существующих препаратов. Одним из таких подходов является создание комбинированных систем на основе антибиотиков и наночастиц серебра (AgNPs), способных обеспечивать синергетическое усиление антибактериального действия [4].

Антибактериальная активность серебра известна давно, однако переход к наномасштабу привёл к существенному увеличению эффективности за счёт роста удельной поверхности и способности частиц взаимодействовать с клеточными структурами микроорганизмов. Предполагаемый механизм действия антибактериального действия AgNPs включает высвобождение ионов серебра, проникновение через клеточную мембрану, генерацию активных форм кислорода, нарушение работы ферментных систем и взаимодействие с генетическим материалом бактерий [5,6].

Как правило, для получения наночастиц используются мокрые химические методы, однако они имеют выход на уровне 0.05-1.0 г/л и склонны к агрегации [7,8]. В данной работе применен масштабируемый и простой метод Кери Ли [9], который позволяет производить монодисперсные наночастицы серебра с размером 5-10 нм и выходом более 100 г/л.

В рамках исследования изучено взаимодействие AgNPs с антибиотиками цефалоспоринового ряда: цефтриаксон (Na_2CefTria), цефотаксим (NaCFX), цефазолин (NaCef) и цефоперазон (NaCFPZ); и исследованы процессы протекающие при их взаимодействии в течение 150 суток.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер взаимодействия антибиотиков с поверхностью AgNPs оказывает существенное влияние

на коллоидную стабильность образующихся композитов. Преимущественно физическая адсорбция молекул антибиотика (NaCFX, NaCef, NaCFPZ) сопровождается нарушением стабилизирующего слоя и ускоренной агрегацией наночастиц уже через 168 часов, тогда как взаимодействие молекулы Na_2CefTria, напротив протекает путем хемосорбции. Полученный композит AgNPs-CefTria характеризовался более высокой стабильностью по сравнению с исходными растворами AgNPs (рис.1).

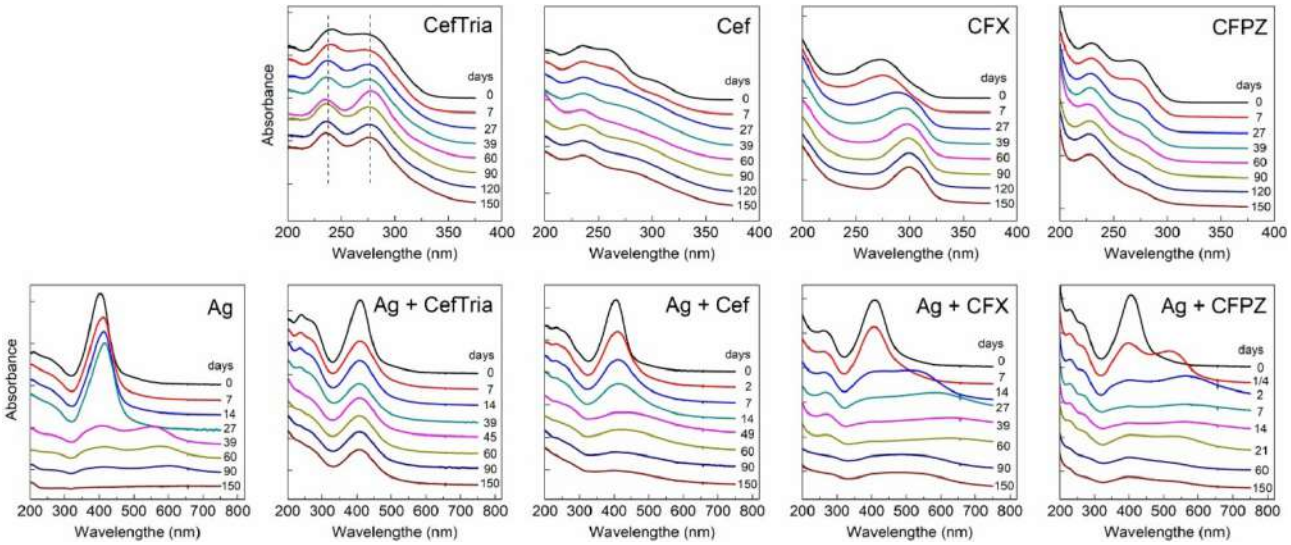


Рис. 1. Динамика УФ спектров композитов, AgNPs и антибиотиков

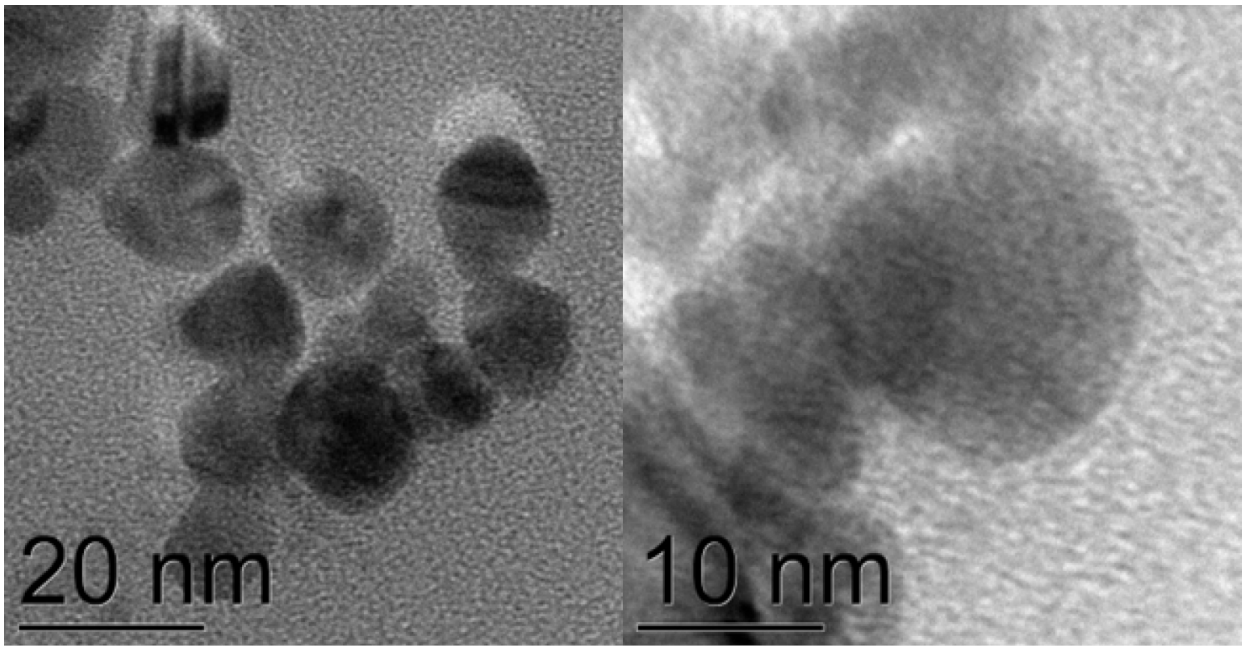


Рис. 2. ПЭМ ВР композита AgNPs и антибиотика

Исследование антибактериальной активности по отношению к штаммам S.aureus 25923 и E.coli 25922 методом MIC показал, что все полученные комплексы AgNPs - антибиотик проявили синергетическое усиление антибактериальной активности

на 100% в отношении E.coli и S.aureus. Исследование методом диффузионных дисков показал увеличение площади ингибирования колоний E.coli на 17.2, 37.6, 47.6 и 49.3 % соответственно для комплексов AgNPs-NaCef, AgNPs-NaCFX, AgNPs-NaCFPZ и AgNPs-Na_2CefTria. Данная зависимость коррелирует со склонностью к агрегации и связана с уменьшением удельной площади поверхности и подвижности частиц в растворе и материале диска. При длительном контакте AgNPs с антибиотиками в течение 150 дней наблюдалось полное исчезновение антибактериальной активности образцов с агрегацией частиц. По данным методов ИК, РФЭС и КР спектроскопий происходит частичное разрушение антибиотиков, сопровождающееся формированием на поверхности наночастиц тонкой пленки сульфида серебра (Ag_2S). Согласно ПЭМ ВР между частицами наблюдается зазор, связанный с присутствием пленки Ag_2S

Таким образом, композиции AgNPs с антибиотиками цефалоспоринового ряда сразу после смешивания проявляет синергетический антибактериальный эффект, после чего происходит разрушение молекул антибиотика. Одновременно с тем происходит агрегация наночастиц и формирование тонкой пленки Ag_2S с участием атомов серы входящих в состав молекулы антибиотика, что приводит к их взаимной дезактивации. Наблюдаемый эффект гарантирует, что при попадании подобных композитов в природные системы не будет происходить формирование антибиотико-резистентных штаммов бактерий.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2026-0004 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. World Health Organization. Antibiotic resistance. 2020. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance
2. Naghavi M., Vollset S.E., Ikuta K.S., Swetschinski L.R., Gray A.P., Wool E.E., Robles Aguilar G., Mestrovic T., Smith G., Han C. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990-2021: A systematic analysis with forecasts to 2050. The Lancet (British edition). 2024;404:1199-1226. https://doi.org/10.1016/S0140-6736(24)01867-1
3. Davies J., Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance. Microbiology and molecular biology reviews. 2010;74:417-433. https://doi.org/10.1128/mmbr.00016-10
4. Vorobyev S.A., Novikova G.V., Demina A.V., Shidlovskiy I.P., Volochaev M.N. Synthesis and synergistic effect of antibacterial composites based on concentrated hydrosols of silver nanoparticles combined with cephalosporins antibiotics. Inorganic Chemistry Communications. 2022;144:109862. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109862

5. Haque S., Norbert C.C., Acharyya R., Mukherjee S., Kathirvel M., Patra C.R. Biosynthesized Silver Nanoparticles for Cancer Therapy and In Vivo Bioimaging. Cancers. 2021;13:6114. https://doi.org/10.3390/cancers13236114
6. Mazur P., Skiba-Kurek I., Mrowiec P., Karczewska E., Drożdż R. Synergistic ROS-Associated Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles and Gentamicin Against Staphylococcus epidermidis. International Journal of Nanomedicine. 2020;15:3551-3562. https://doi.org/10.2147/IJN.S246484
7. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A. Synthesis and concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: emulsion vs microemulsion. Langmuir. 2018;34(8):2815-2822. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071
8. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И. Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц серебра в обратных эмульсиях бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия и получение на их основе проводящих покрытий методом селективного лазерного спекания. Коллоидный журнал. 2019;81(4):501-507. https://doi.org/10.1134/S0023291219040116
9. Carey Lea M. Allotropic forms of silver. Amer. J. Sci. 1889;37:476-491. https://doi.org/10.2475/ajs.s3-37.222.476

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СМЕШАННОГО ФЕРРИТА $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0-1)

Э.Р. Лайпанова[1], Д.И. Немкова[1,2]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химических технологий СО РАН, Красноярск, Россия
veronika.lajpanovabusargina@mail.ru

В статье представлен анионообменный метод синтеза наночастиц смешанного феррита $N_{ix}C_{o1}$-$_xFe_2O_4$ (x = 0-1) – перспективного материала для применения в качестве магнитного фотокатализатора при очистке сточных вод. Описаны преимущества данного метода перед традиционными подходами.

Ключевые слова: *анионообменный синтез; наночастицы; смешанный феррит; магнитный фотокатализатор; очистка сточных вод; ферриты-шпинели*

ION-EXCHANGE SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF MIXED FERRITE $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0-1)

E.R. Laipanova[1], D.I. Nemkova[1,2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
veronika.lajpanovabusargina@mail.ru

This article presents an anion-exchange method for synthesizing $N_{ix}C_{o1}$-$_xFe_2O_4$ (x = 0-1) mixed ferrite nanoparticles – a promising material for use as a magnetic photocatalyst in wastewater treatment. The advantages of this method over traditional approaches are described.

Keywords: *anion-exchange synthesis; nanoparticles; mixed ferrite; magnetic photocatalyst; wastewater treatment; ferrite-spinels*

Введение

Необходимость удаления стойких органических загрязнителей из сточных вод стимулирует поиск магнитных фотокатализаторов, сочетающих высокую активность с возможностью легкой регенерации [1]. Такими материалами являются ферриты-шпинели, в частности, феррит никеля ($NiFe_2O_4$) или кобальта ($CoFe_2O_4$), сочетающие магнитные, электрические и каталитические свойства. Однако эти характеристики определяются составом и не всегда оптимальны для конкретных

задач, что стимулирует поиск систем с регулируемыми свойствами. К таким системам относятся замещенные никель-кобальтовые ферриты ($Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$), демонстрирующие повышенные значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и магнитной анизотропии, а также превосходную термическую и химическую стабильность по сравнению с монофазными ферритами никеля или кобальта [2].

Традиционные методы синтеза наноразмерных ферритов (твердофазный, золь-гель, гидротермальный, щелочное осаждение) имеют существенные ограничения: высокие температуры и длительность процессов, необходимость сложного дорогостоящего оборудования, трудность контроля pH и морфологии, а также загрязнение конечного продукта. В отличие от них, метод анионообменного осаждения обеспечивает проведение реакции в мягких условиях (комнатная температура или умеренный нагрев), позволяет количественно осаждать катионы металлов за счет постепенного выделения OH^--ионов из ионита, исключает локальное пересыщение раствора и, как следствие, способствует формированию однородных по составу и размерам наночастиц.

Экспериментальная часть

В данной работе методом анионообменного осаждения были получены смешанные ферриты никеля-кобальта состава $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0). В некоторых опытах с целью снижения содержания примесной фазы гематита синтез проводили в присутствии полисахарида - декстрана-40.

Фазовый состав полученных без использования полисахарида образцов исследован методом рентгенофазового анализа. На дифрактограммах (рис. 1а) наблюдаются рентгеновские рефлексы, характерные для кубической структуры шпинельного феррита с пространственной группой Fd-3m. Установлено, что во всех образцах присутствует примесная фаза гематита (10-18 масс. %). На рис. 1б наблюдается зависимость, описываемая законом Вегарда. Это свидетельствует о замещении катионов Co^{2+} и Ni^{2+} в одинаковых позициях (вероятно, октаэдрических, характерных для ионов Co(II) и Ni(II) в обратных шпинелях). Однако при x = 0,5 наблюдается незначительное отклонение от линейной зависимости, которое обусловлено локальными искажениями кристаллической решетки вследствие значительной разницы ионных радиусов замещающего и замещаемого катионов.

Использование декстрана-40 значительно влияет на выход целевой фазы феррита. По данным РФА (рис. 2а) содержание целевой фазы в образцах составило 97-100%, а примесь гематита не превышала 3%. Изменение параметра ячейки ферритовой фазы в образцах, полученных с использованием декстрана-40 (рис. 2б), также подчиняется закону Вегарда.

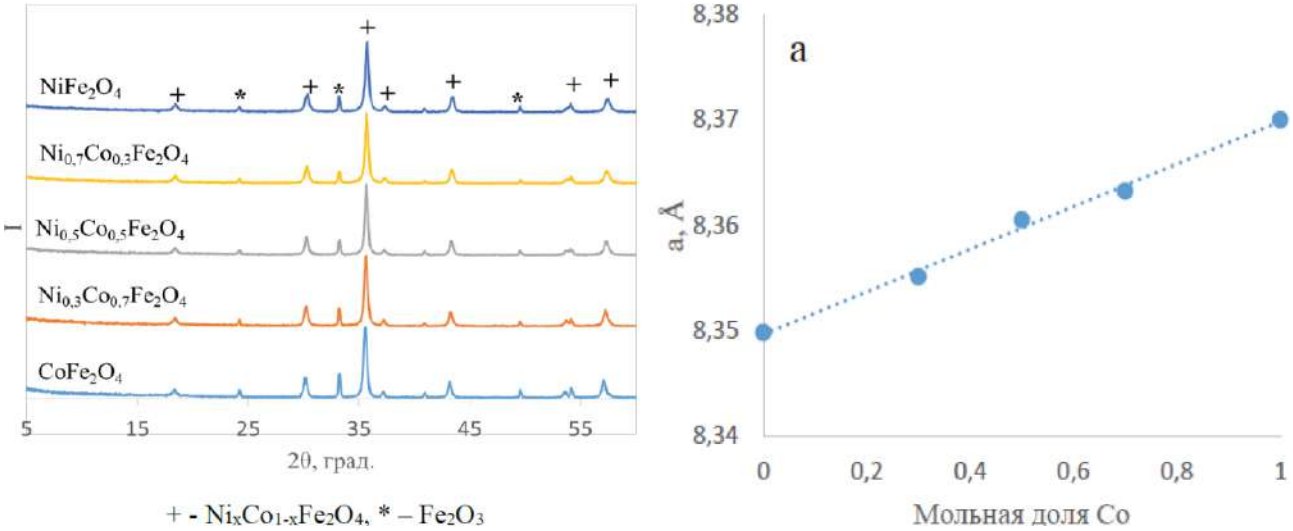


Рис. 1. (а) Дифрактограммы и (б) изменение параметра ячейки ферритовой фазы для полученных образцов $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ без полисахарида

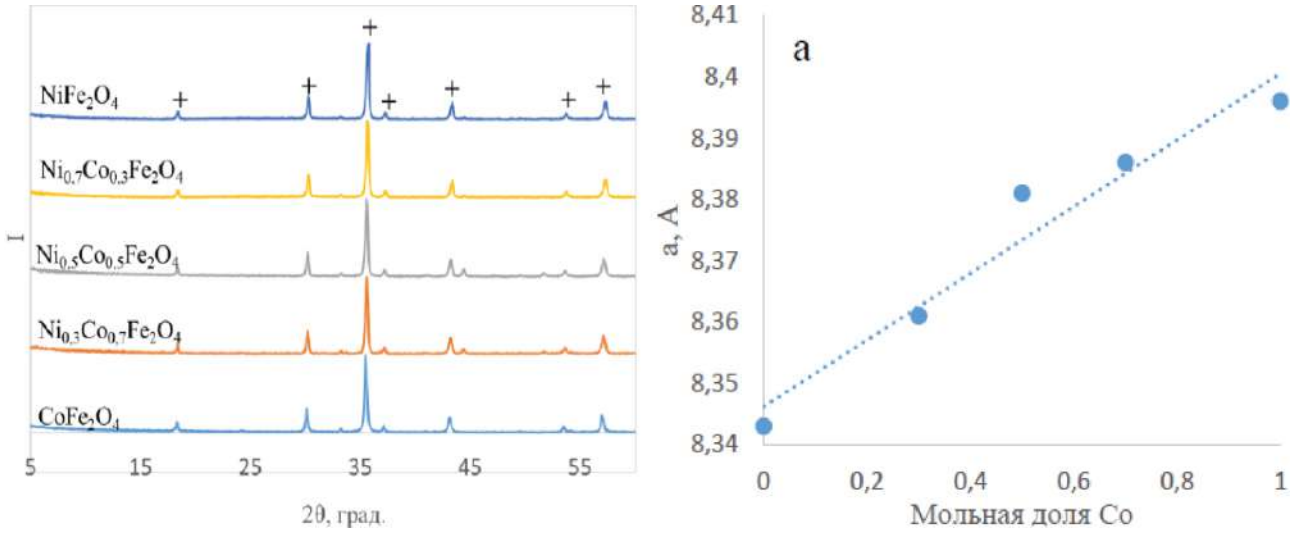


Рис. 2. (а) Дифрактограммы и (б) изменение параметра ячейки ферритовой фазы для полученных образцов $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ с декстраном-40

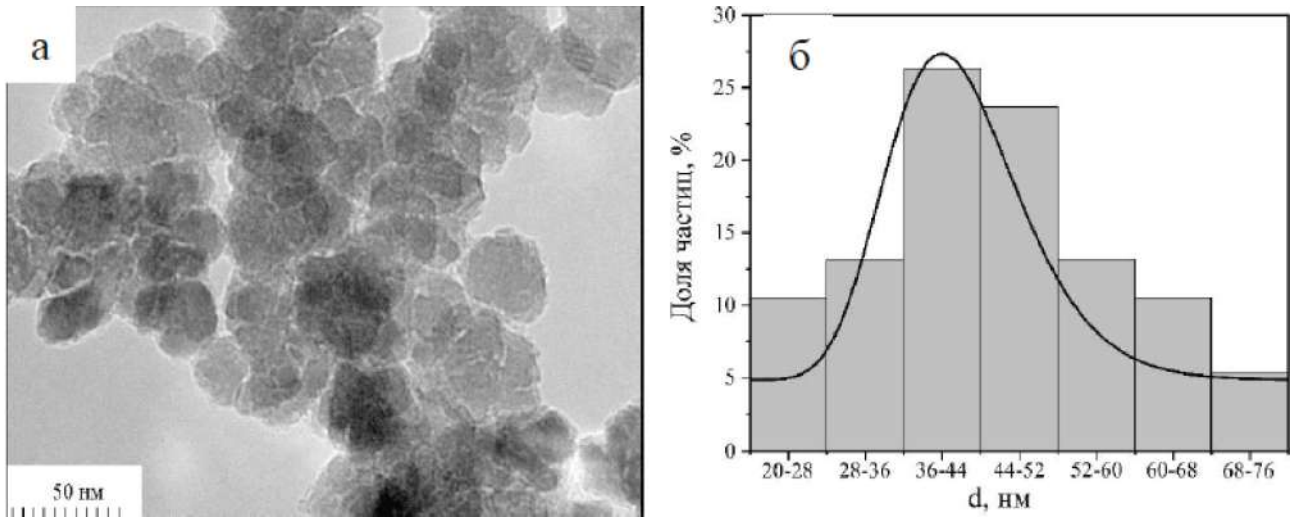


Рис. 3. (а) Микрофотография ПЭМ и (б) распределение частиц по размерам в образце $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

Образец $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$, полученный с использованием декстрана-40, исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На микрофотографии образца (рис. 3а) видно, что в ходе синтеза формируются наночастицы близкие к сферическим с размером 44 ± 4 нм (рис. 3б).

Выводы

Методом анионообменного осаждения впервые получена серия образцов наночастиц смешанных никель-кобальтовых ферритов состава $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0). Все полученные образцы имеют структуру обращенной шпинели. Изменение параметра ячейки ферритовой фазы подчиняется закону Вегарда и возрастает от 8,343 Å до 8,396 Å с увеличением содержания кобальта. Показано, что использование декстрана-40 в процессе анионообменного осаждения обеспечивает существенное улучшение характеристик продукта: степень осаждения возрастает с 84 до 94 %, содержание примесной фазы гематита снижается с 15 до 3 %. Средний размер частиц, по данным ПЭМ, составил 44 ± 4 нм.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №26-22-20055, https://rscf.ru/project/26-22-20055/, за счет целевого финансирования (гранта) Красноярского краевого фонда науки.

Список литературы

1. Nasser M., Gomaa I., G.E. Maryam. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. Applied surface science materials. 2023;15:103078-103095.
2. Infancy W. T., Jenila T.J., Rathikha R., Maruthasalamoorthy S., Xavier B., Navamathavan R., Manikandan Ayyar V., Mohanavel M., Santhamoorthy S., Santhoshkum S.R. Nickel-infused cobalt ferrite/MXene nanocomposites: Structural insights and electrochemical properties for high performance supercapacitors. Inorganic Chemistry Communications. 2025;181:115156-115169.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Yb, Er) ПРИ АНИОНООБМЕННОМ СИНТЕЗЕ: ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА

Е.А. Киршнева[1], С.В. Сайкова[1,2]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
eakirshneva@gmail.com

Феррит-гранаты редкоземельных металлов демонстрируют интересные магнитные, магнитооптические, термические и электрические свойства, что объясняет разнообразие сфер их потенциального применения. В данной работе рассмотрены закономерности образования феррит-гранатов редкоземельных металлов на этапе термической обработки.

На примере синтеза $Yb_3Fe_5O_{12}$ и $Er_3Fe_5O_{12}$ исследовано влияние температуры отжига, скорости нагрева и охлаждения образцов на фазовый состав конечного продукта и размер частиц полученных гранатов. Также был установлен двухстадийный механизм образования феррит-гранатов РЗМ. Полученный образцы были исследованы с методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: *феррит-гранаты; редкоземельные металлы; R3Fe5O12; анионообменный синтез; параметры отжига; фазовый состав; размер частиц; двухстадийный механизм образования*

REGULARITIES OF FERRITE GARNETS $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Yb, Er) FORMATION BY ANION EXCHANGE RESIN PRECIPITATION: THE INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT PARAMETERS

E.A. Kirshneva[1], S.V. Saikova[1,2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
eakirshneva@gmail.com

Rare-earth metal ferrite garnets possess remarkable magnetic, magneto-optical, thermal, and electrical properties, which ensures their flexible and reliable application. This paper presents standards for the formation of rare-earth metal ferrite garnets during heat treatment. Based on the synthesis of Yb3Fe5O12 and Er3Fe5O12, the influence of ignition temperature, heating rate, and cooling rate on the phase composition of the final product and the size of the garnet electronic coins was studied. A

two-stage formation mechanism for rare-earth ferrite garnets was also established. The products were analyzed using X-ray diffraction analysis and electron microscopy.

Keywords: *ferrite garnets; rare earth metals; R3Fe5O12; anion-exchange synthesis; annealing parameters; phase composition; particle size; two-stage formation mechanism*

Введение

Оксидные фазы со структурой граната на основе железа и РЗМ ($R_3Fe_5O_{12}$) – это материалы, магнитные, магнитооптические, термические и электрические свойства обеспечивают их широкое применение в различных типах устройств [1].

Способы синтеза феррит-гранатов РЗМ весьма разнообразны, и включают в себя: твердофазный синтез [2], химическое соосаждения [3], золь-гель процесс [4] и др. Предложенный нами анионообменный метод имеет ряд достоинств, благодаря которым он является хорошей альтернативой имеющимся вариантам синтеза. Данный метод обеспечивает высокий выход продуктов анионообменного осаждения, незагрязненных какими-либо примесями. При этом достигается гомогенный состав полученных прекурсоров.

Термическая обработка полученных прекурсоров также играет важную роль в формировании конечного продукта. Температура отжига, его продолжительность, скорость нагрева и охлаждения образцов оказывает влияние как на размер частиц, так и на фазовый состав конечных продуктов. Оценка данного влияния и являлась целью представленной работы.

Экспериментальная часть

Изучение влияния температуры отжига на размер частиц феррит-граната и фазовый состав конечных продуктов проводили на примере анионообменного синтеза железо-иттербиевого граната. Получение железо-эрбиевого граната легло в основу изучения влияния скорости нагрева и охлаждения образцов на аналогичные параметры продуктов отжига.

Синтез прекурсоров вели с применением анионита АВ-17-8 в -ОН форме. При подготовке анионит после перевода в целевую форму дополнительно очищали от карбонат- и гидрокарбонат-ионов, и хранили под слоем воды в набухшем состоянии. Анионит приводили в контакт со смесью нитратов железа (III) и соответствующего редкоземельного металла (Yb^{3+} или Er^{3+}). После окончания процесса анионообменного осаждения полученный прекурсор отделяли от фазы анионита и высушивали при температуре 60 °С. Более детально этап подготовки анионита и методика синтеза прекурсоров описаны в статье [5].

Для получения $Yb_3Fe_5O_{12}$ прекурсоры (стехиометрического состава) подвергали отжигу при температурах 800-1100 °С. Температуры были выбраны исходя из

результатов термического анализа продуктов анионообменного осаждения и литературных данных. Образцы стехиометричного состава помещали в муфельную печь комнатной температуры (скорость нагрева 15°С в минуту) и вели отжиг в течение 4 ч без учета времени нагрева. Образцы, прошедшие термическую обработку, оставались в печи до ее полного остывания.

В случае железо-эрбиевого граната отжиг образцов вели при фиксированной температуре 800 °С. Однако применялись различные условия нагрева и охлаждения образцов (режимы). Как и при получении $Yb_3Fe_5O_{12}$ термической обработке подвергались прекурсоры стехиометричного состава. При проведении отжига прекурсоров согласно режимам I и II образец помещали в муфельную печь комнатной температуры и, после достижения 800 °С, выдерживали в течении 4 ч. После завершения процесса термической обработки образцы либо оставляли остывать в печи (режим I), либо доставали из горячей печи и охлаждали на воздухе (режим II).

При помещении образцов в заранее нагретую до целевой температуры печь отжиг также вели в течение 4 ч, а охлаждение осуществлялось в муфельной печи (режим III), или на воздухе (режим IV).

Полученные в ходе термической обработки прекурсоров образцы были исследованы методами РФА, и электронной микроскопии с целью определения фазового состава продуктов отжига, а также размера и формы полученных частиц.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены данные о фазовом составе продуктов отжига прекурсоров феррит граната иттербия, полученные с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что при термической обработке в температурном интервале 800-1000 °С формируется смесь фаз $Yb_3Fe_5O_{12}$ и ортоферрита иттербия $YbFeO_3$. При этом наблюдается прямая зависимость между температурой синтеза и количественным содержанием фазы граната: массовая доля $Yb_3Fe_5O_{12}$ возрастает с 65 % до 72 % по мере повышения температуры. Отжиг при температуре 1100 °С в течение 4 ч приводит к формированию монофазы феррит-граната иттербия (рис. 1б).

Таблица 1.

Условия и результаты термической обработки прекурсоров железо-иттербиевого граната

Номер образца	Температура отжига, °С	Фазовый состав продукта, %			Размер ОКР, нм
		$Er_3Fe_5O_{12}$	$ErFeO_3$	Fe_2O_3	
1	800	65	30	5	27±2
2	900	70	24	6	27±3
3	1000	72	22	6	38±3
4	1100	100	–	–	47±9

Также из данных РФА по наиболее интенсивным максимумам с помощью формулы Шеррера был вычислен средний размер полученных частиц граната (табл.1). Увеличение температуры отжига приводит к укрупнению кристаллитов. Результаты просвечивающей электронной микроскопии для образца 4 (рис.1а) хорошо согласуются с расчетными данными. Частицы имеют близкую к сферической форму и средний размер 65 нм.

Как упоминалось ранее, температура отжига прекурсоров железо-эрбиевого граната оставалась неизменной для всех образцов, и составляла 800 °С. Варьируемым параметром здесь выступало общее время температурного воздействия на прекурсоры, включая стадии их нагрева и охлаждения (табл. 2). Медленное охлаждение продуктов отжига в муфельной печи (~ 1 град/мин) увеличивало общее время температурного воздействия на образцы, способствуя более полному превращению метастабильного перовскита в термодинамически устойчивую структуру граната. Закалка образцов путем быстрого (~100 град/мин) охлаждения продуктов отжига при комнатной температуре способствовала стабилизации фазы перовскита.

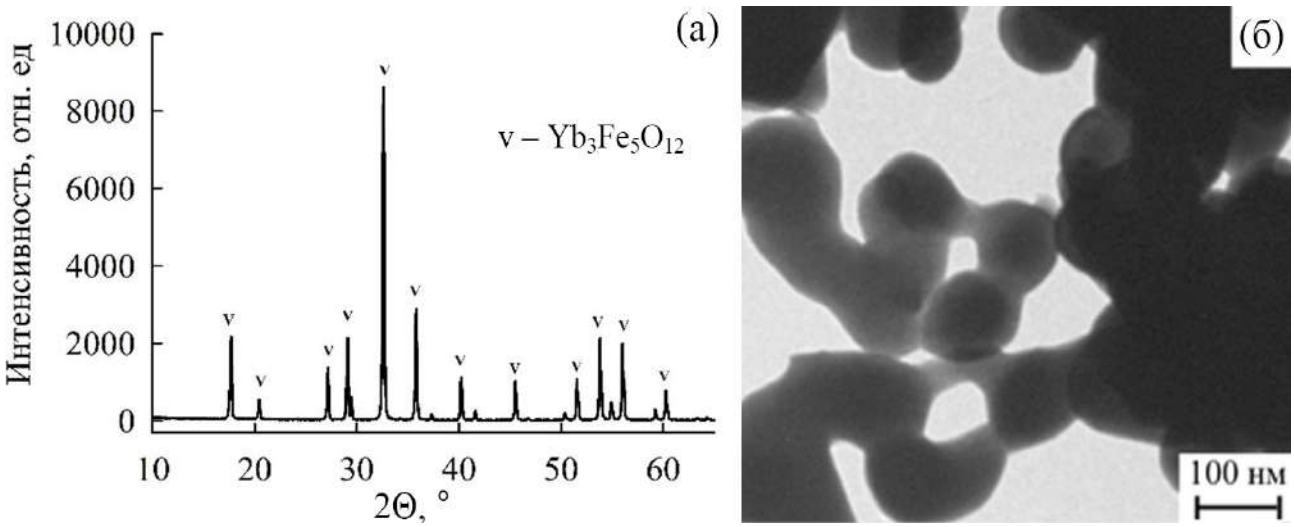


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и результаты ПЭМ (б) для прекурсора железо-иттербиевого граната, прошедшего термическую обработку при температуре 1100 °С в течение 4ч

Говоря о влиянии скорости нагрева на фазовый состав конечных продуктов стоит отметить, что медленный прогрев прекурсора (15 град/мин) приводит к увеличению доли перовскита, поскольку он успевает сформироваться еще до достижения основной рабочей температуры. Процесс образования фазы со структурой перовскита характеризуется меньшими температурами и более высокой скоростью, в сравнении с переходом ортоферрита в более термодинамически устойчивую структуру граната.

Также стоит отметить, что время термической обработки не оказывает существенного влияния на размер полученных кристаллитов. Это указывает на то, что

сам механизм перехода перовскит–гранат препятствует протеканию твердофазного спекания и агломерации частиц.

Таблица 2.

Условия и результаты термической обработки прекурсоров железо-эрбиевого граната

Параметры синтеза и характеристики образцов		Образец 1 (режим I)	Образец 2 (режим II)	Образец 3 (режим III)	Образец 4 (режим IV)
Скорость нагрева образца ($\upsilon_н$), град/мин		15	15	800	800
Скорость охлаждения образца ($\upsilon_о$), град/мин		1	100	1	1
Общее время термической обработки прекурсора, ч		18	5	17	4
Фазовый состав продукта, %	$Er_3Fe_5O_{12}$	92	2	95	51
	$ErFeO_3$	5	91	4	43
	Fe_2O_3	3	6	1	6
Размер ОКР, нм		26±3	–	27±2	31±5

На основе полученных закономерностей сформулирован оптимальный алгоритм синтеза феррит-граната эрбия. Прекурсор помещается в разогретую до целевой температуры муфельную печь, с последующими четырехчасовым отжигом и длительном охлаждении продуктов внутри печи. Данная схема термической обработки обеспечивает высокий выход железо-эрибиевого граната, с небольшим включением фазы ортоферрита (табл. 2, рис. 2а). Микроскопические исследования (рис. 2б) подтверждают формирование кристаллитов со средним размером 25 нм. Форма полученных частиц близка к сферической, как и в случае $Yb_3Fe_5O_{12}$.

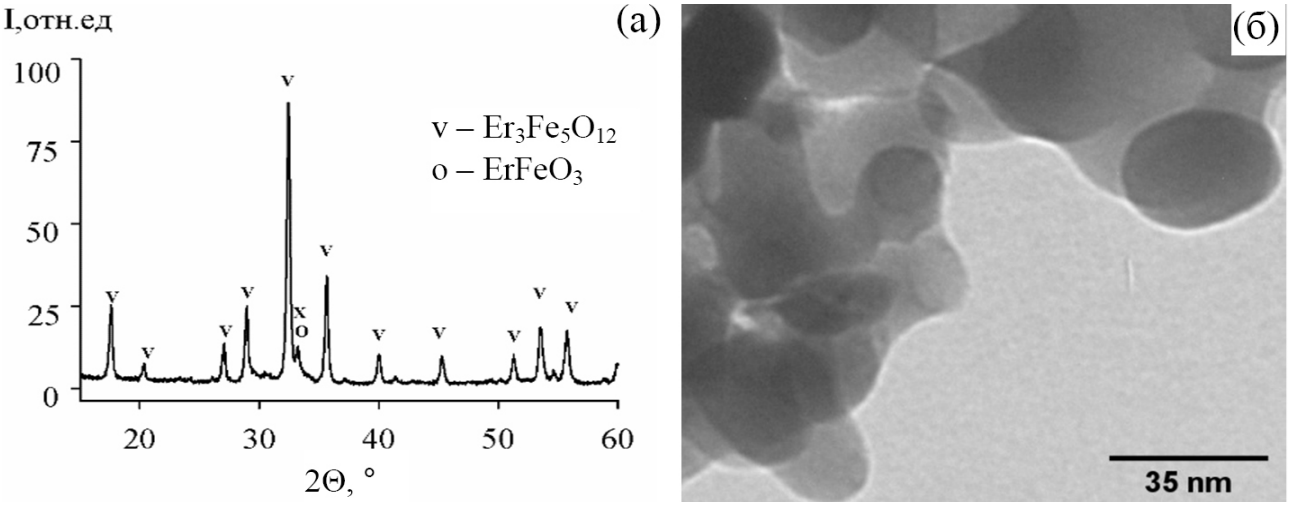


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и результаты ПЭМ (б) для прекурсора железо-эрбиевого граната, прошедшего термическую обработку при температуре 800 °С (режим III)

Таким образом было изучено влияние различных параметров термической обработки прекурсоров феррит-гранатов на состав и размер частиц продуктов отжига. Увеличение температуры отжига оказывает влияние как на размер кристаллитов конечного продукта, так и на его фазовый состав. Это хорошо прослеживается на примере $Yb_3Fe_5O_{12}$. Для получения монофазы феррит-граната иттербия необходим

отжиг прекурсоров в течение 4 ч при температуре 1100°С. Согласно результатам ПЭМ, получены частицы близкой к сферической форме со средним размером 47±9 нм.

Также показано, что существенное влияние на формирование фазы граната оказывает режим отжига полученного продукта осаждения, в частности, время его термической обработки, условия нагрева и охлаждения. Установлен двухстадийный механизм образования железо-эрбиевого граната, включающий стадии быстрого формирования промежуточной фазы перовскита с ее последующим медленным превращением в термодинамически стабильный феррит-гранат $Er_3Fe_5O_{12}$. При этом медленное остывание образца непосредственно в печи способствует практически полному превращению промежуточных продуктов в целевую фазу граната, тогда как закалка продукта приводит к увеличению примесных фаз перовскита и оксида железа(III).

Список литературы

1. Priyanshu A., Nath M., Bandyopadhyay A. Rare earth based iron garnet–a survey on its magnetic properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2023;1291(1):012028.
2. Seidel A., Häggström L., Rodić D. Search for spin canting in gadolinium iron garnet using the Mössbauer technique. Hyperfine Interact. 1992;73(3):265.
3. Ramesh T., ShindeR. S., Murthy S. R. Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012;324(22):3668
4. Opuchovic O., Kareiva K., Mazeika D., Baltrunas D. Magnetic nanosized rare earth iron garnets R3Fe5O12: Sol–gel fabrication, characterization and reinspection. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017;422:425.
5. Сайкова С. В., Киршнева Е. А., Фадеева Н. П., Баюков О. А., Князев Ю. В., Волочаев М.Н., Самойло А.С. Влияние условий термической обработки на получение ультрадисперсных порошков железо-эрбиевого граната методом анионообменного осаждения. Журнал неорганической химии.2024;69(12):1721.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗМ АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ, ОБЛАДАЮЩИХ ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ

Ю.В. Антипова[1], Д.В. Карпов[1,2], С.В. Сайкова[1,2], Н.П. Фадеева[1], А.Ю. Павликов[1,2], Д.В. Хлыстов[2], М.А. Герасимова[2]*

[1]Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
john12345768@yandex.ru

В статье описан синтез алюминатов стронция и кальция, допированных ионами редкоземельных элементов (РЗМ), с целью получения материалов с длительным послесвечением.

Ключевые слова: *синтез алюминатов; стронций; кальций; допирование ионами РЗМ; длительное послесвечение; люминофоры; центры излучения и захвата; продолжительность люминесценции*

SYNTHESIS AND STUDY OF STRONTIUM AND CALCIUM ALUMINATES DOPED WITH RARE-EARTH METAL IONS THAT EXHIBIT LONG-LASTING AFTERGLOW

Yu.V. Antipova[1*], D.V. Karpov[1,2], S.V. Saykova[1,2], N.P. Fadeeva[1], A.Yu. Pavlikov[1,2], D.V. Khlistov[2], M.A. Gerasimova[2]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – separate division
of the Federal Research Center “KNC SO RAS”, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
john12345768@yandex.ru

This article describes the synthesis of strontium and calcium aluminates doped with rare-earth elements (REEs) to produce materials with long-lasting afterglow.

Keywords: *aluminate synthesis; strontium; calcium; REM ion doping; long afterglow; phosphors; emission and trapping centers; luminescence duration*

Введение

Люминофоры с продолжительным послесвечением (**ЛДП**) занимают особое место среди люминесцирующих материалов. Их применяют в светодиодах пере-

менного тока, светящихся красках, а также в системах аварийного освещения и сигнализации. Эти материалы также используются для изготовления эвакуационных, пожарных и предупреждающих знаков [1-4].

ЛДП первого поколения, в роли которых выступали сульфиды металлов, легированные ионами меди, серебра (синие) и марганца (желтые), имели существенные недостатки: короткое время послесвечения, термическую нестабильность, чувствительность к действию влаги и кислорода воздуха [5]. Щелочноземельные алюминаты, допированные ионами Eu^{2+} и редкоземельными (R^{3+}) ионами, в настоящее время являются достойной альтернативой ZnS:Cu, Co в качестве материалов с длительной люминесценцией [6-8]. Согласно литературным данным, длительная люминесценция значительно усиливается при совместном легировании некоторыми трехвалентными ионами редкоземельных элементов, например Dy^{3+} и Nd^{3+} [9, 10].

Наиболее часто в качестве активаторов для люминофоров с длительным послесвечением используют пару Eu^{2+} и Dy^{3+}. Согласно механизму длительной люминесценции, предложенному в работах [1,2, 6-9], ионы Eu^{2+} ведут себя как центры излучения, а ионы Dy^{3+} действуют как центры захвата, увеличивая продолжительность послесвечения и не влияя при этом на форму и положение полосы люминесценции [11, 12]. Однако литературные данные о влиянии допирования данной матрицы другими трехзарядными ионами РЗМ на продолжительность послесвечения ограничены [2, 13].

Таким образом, целью работы является синтез алюминатов стронция и кальция, допированных ионами РЗМ и изучение влияния допантов на продолжительность послесвечения.

Методики экспериментов

Образцы алюминатов, допированных Eu^{2+}, Dy^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Sm^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, получали методом СВП, используя в качестве исходных веществ порошок алюминия, хлорид стронция, нитраты кальция, европия, диспрозия, неодима, гольмия, самария, церия, празеодима.

Синтез люминофоров на основе алюмината стронция и кальция проводили по описанной ранее методике [14]. Подробные условия и соотношения реагентов приведены в табл. 1.

К 0.5 г алюминиевого порошка добавляли навеску хлорида стронция, рассчитанную исходя из данных табл. 1, а также 7 мл концентрированной соляной кислоты, нагревали на плитке при 80°С в течение 1 ч до полного растворения и упаривали до сухих солей. Затем добавляли 10 мл концентрированной азотной

кислоты для полного переведения в нитраты и упаривали до сухих солей. К полученным осадкам добавляли аликвоты 0.5 М растворов РЗМ и компенсаторов заряда, рассчитанные исходя из данных табл. 1. Навеску карбамида рассчитывали по уравнению (1). В качестве флюса добавляли 0,01 г H_3BO_3. Полученный раствор переносили в фарфоровую чашку, помещали на лабораторную плитку и нагревали при 180°С до образования густой смеси в течение 30 мин, затем увеличивали температуру нагрева и инициировали воспламенение смеси при помощи пламени газовой горелки. По окончании реакции горения (30 с) чашку снимали с плитки и давали остыть до комнатной температуры. Полученный образец перетирали в агатовой ступке. Образцы дополнительно отжигали в муфельной печи при температуре 1000°С в течение 2 ч в атмосфере СО. Для этого тигель (15 мл) с образцом помещали в больший тигель (50 мл), пространство между ними заполняли активированным углем. Внешний тигель закрывали крышкой и помещали в муфель.

$$xM(NO_3)_y + 5N_2H_4CO \rightarrow \frac{x}{2}M_2O_y + 8N_2 + 5CO_2 + 10H_2O, \qquad (1)$$

где, x = 2, y = 3 для M = Al, Dy, Nd, Ho, Sm, Ce, Pr;

x = 3, y = 2 для M = Sr, Eu.

Таблица 1.

Соотношения исходных реагентов и условия синтеза люминофоров (m (Al) = 0.5000 г)

№	Допирование, ат. %									$SrCl_2 \cdot 6H_2O$, г	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, г
	Eu^{2+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	K^+	Na^+		
1	1.0	2.0	-	-	-	-	-	1.0	1.0	2.3469	-
2		1.0	1.0	-	-	-	-				-
3		-	-	2.0	-	-	-				-
4		-	-	-	2.0	-	-				-
5		-	-	-	-	2.0	-				-
6		-	-	-	-	-	2.0				-
7		2.0	-	-	-	-	-			-	2.0781
8		-	-	2.0	-	-	-			-	

Результаты и обсуждения

По данным визуальных наблюдений продолжительность послесвечения убывает в ряду $Dy^{3+} > Dy^{3+}/Ho^{3+} > Nd^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Sm^{3+}$ для образцов алюминатов стронция 1-6, в случае алюминатов кальция, продолжительность послесвечения образца 8, допированного Nd^{3+} выше, чем образца 7, допированного Dy^{3+} (табл.2). Поскольку образцы 4-6 имеют короткое время послесвечения, их дальнейшее исследование не проводилось. Фотографии лучших образцов 1-3, 7, 8 в различные промежутки времени представлены на рис. 1.

Таблица 2.

Продолжительность послесвечения образцов 1-8

№	Продолжительность послесвечения, с
1	900
2	180
3	60
4	< 60
5	< 60
6	< 60
7	300
8	900

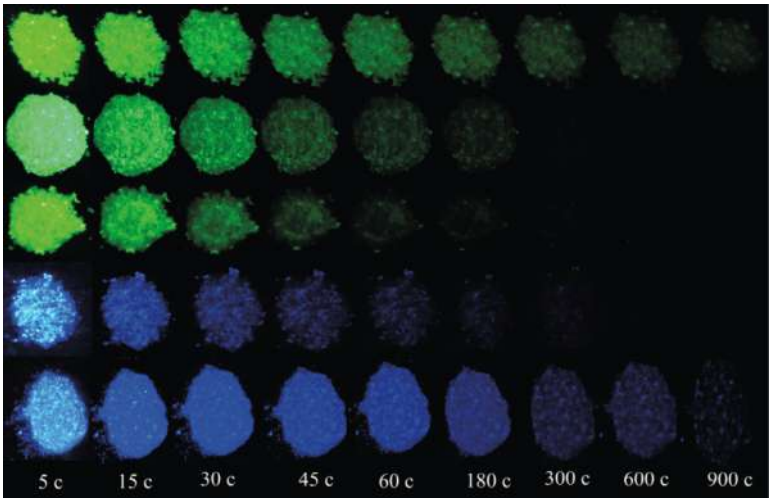


Рис. 1. Фотографии послесвечения образцов 1-3, 7,8 в различные промежутки времени

Согласно данным рис. 1 начальная интенсивность образцов 2 и 3 выше, чем у образца 1 и, при этом длительность послесвечения меньше. Такое поведение обусловлено созданием ловушек разной глубины в ряду Dy > Nd > Ho [15]. Согласно данным диаграммы энергетических уровней лантаноидов в $SrAl_2O_4$ [16], основные электронные состояния Dy^{2+}, Ho^{2+}, Nd^{2+} находятся чуть ниже дна зоны проводимости, что приводит к медленному высвобождению электронов за счет теплового возбуждения при комнатной температуре. Различия в продолжительностях послесвечения образцов 1-3 могут быть объяснены как с точки зрения небольших различий глубины ловушек в ряду Dy > Nd > Ho, так и с точки зрения условий оптимального замещения Sr^{2+} ионами РЗМ в матрице образца. Поскольку, в структуре $SrAl_2O_4$ ионы Sr^{2+} имеют координацию 6 (1.18A) и 7 (1.21A), а для ионов Ho^{3+} и Nd^{3+} характерна только 6-кратная координация (0.901A и 0.983A соответственно), то оптимальное замещение по обеим позициям возможно только ионами Dy^{3+} (0.912A и 0.970A для 6 и 7-кратной координации соответсвенно). В случае образца 2, в качестве ионов-ловушек использовали ионы Dy^{3+} и Ho^{3+}, такой подход позволяет настраивать люминесцентные характеристики образца за счет сознания ловушек разной глубины (более высокая интенсивность за счет Ho^{3+} и

продолжительное послесвечение за счет Dy^{3+}). В случае алюмината кальция, более продолжительное послесвечение наблюдалось для образца 8, допированного ионами Nd^{3+}, чем для образца 7, допированного ионами Dy^{3+}, что согласуется с результатами, полученными в работе [17]. Данные наблюдения показывают, что люминесцентные характеристики в значительной степени зависят от локального микроокружения допирующих ионов.

Таблица 3.

Фазовый состав образцов 1-3, (%)

№	$SrAl_2O_4$		$SrAl_{12}O_{19}$	$Sr_4Al_{14}O_{25}$	$Sr_2Al_6O_{11}$	$Sr_3Al_2O_6$
	$P2_1$	$P6_3$				
1	72.3	3.5	11.3	6.9	-	6.0
2	94.6	-	-	5.4	-	-
3	77.7	3.8	1.8	13.9	2.8	-

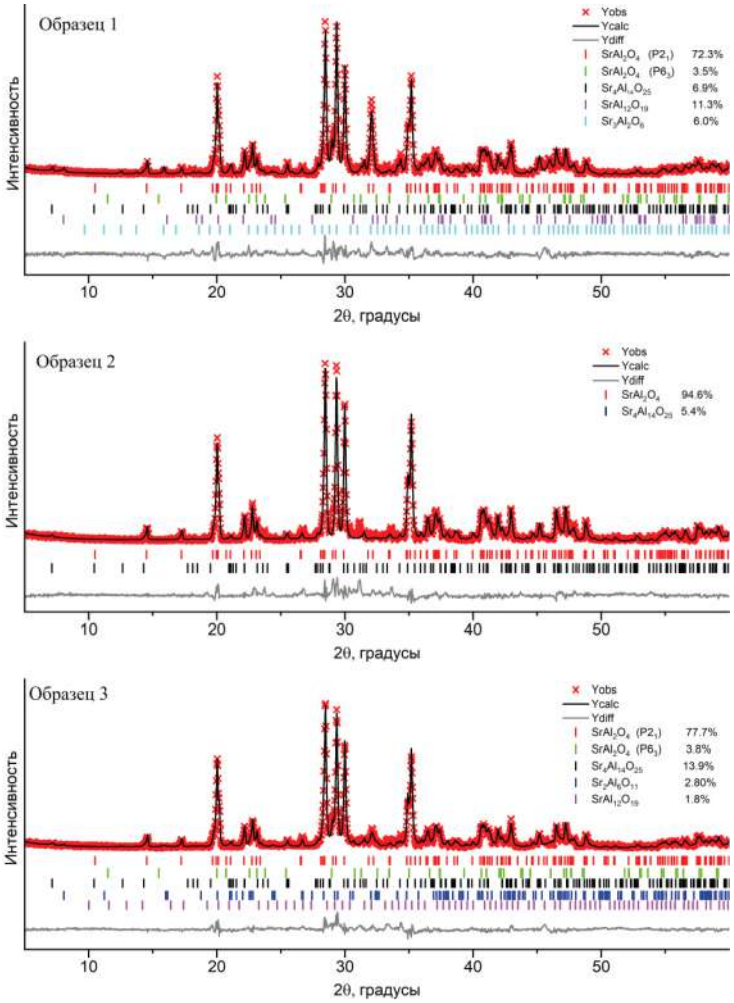


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1-3

По данным РФА (рис.2, табл.3), образцы 1-3 представлены фазами алюминатов стронция. Основной состав образцов представлен фазами $SrAl_2O_4$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $SrAl_{12}O_{19}$, которые, согласно данным [3, 11, 12, 18], являются люминесцирующими

в системе $SrO\text{-}Al_2O_3$. Таким образом, наблюдаемое послесвечение, по-видимому, является совокупным излучением люминесцирующих фаз. В образцах 1-3 суммарное содержание люминесцирующих фаз приблизительно одинаковое (образец 1 – 94.0%, образец 2 -100 %, образец 3 – 97.2%), из чего следует, что люминесцентные характеристики образцов слабо коррелируют с их фазовым составом, то есть получение монофазного образца не является обязательным условием длительного послесвечения.

Заключение

Таким образом, установлено что в ряду Dy^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Sm^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, оптимальными ионами-ловушками, обеспечивающими продолжительное послесвечение являются Dy^{3+}, Dy^{3+}/Ho^{3+}, Nd^{3+}. Использование Dy^{3+} в качестве ловушки в составе алюмината стронция поддерживает послесвечение в течение более 300 с. Обнаружено, что совместное использование Dy^{3+} и Ho^{3+} в качестве ионов-ловушек, поддерживают послесвечение более 180 с, при этом имеет более высокую начальную интенсивность, в сравнение с образцом содопированным только Dy^{3+}. Совместное допирование позволяет настраивать люминесцентные характеристики алюмината стронция, а также удешевлять технологию его получения за счет сокращения допирования дорогостоящими ионами Dy^{3+}. Установлено, что в случае люмината кальция допирование ионами Nd^{3+} обеспечивает более продолжительное послесвечение образцов, по сравнению с образцами, допированными ионами Dy^{3+}.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (FSRZ-2026-0011) и базового проекта ИХХТ СО РАН (FWES-2026-0004). Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Yan Liu, Zeng-xue Wang, Kun Miao. Research progress of near-infrared long persistent phosphors materials in biomedical applications. Nanoscale Advances. 2023; 23: 4972.
2. Virginija Vitola, Donats Millers, Ivita Bite, Krisjanis Smits, Agnese Spustaka. Recent progress in understanding the persistent luminescence in $SrAl_2O_4$:Eu,Dy. Journal Materials Science and Technology. 2019; 35: P. 1743-1747.
3. Gabriel Nicolo A. De Guzman, Mu-Huai Fang, Chia-Hsuan Liang, Zhen Bao, Shu-Fen Hu, Ru-Shi Liu. Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives. Journal of Luminescence. 2019; 219: 116944.
4. Lei Chen, Yao Zhang, Shaochan Xue, Xiaorong Deng, Yang Jiang. The Green Phosphor $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, R^{3+} (r=Y, Dy) and its application in alternating current light-emitting diodes. Functional Materials Letters. 2013; 4:1350047

5. Labiadh Houcine, Louiz Sonia, Raphael Schneider, Tahar Ben Chaabane. Synthesis and Characterizations of ZnS:Cu/ZnS Assisted by 3-Mercaptopropionic Acid. Chemistry Africa. 2018; 1: 37.
6. Tetsuhiro Katsumata. Effects of Composition on the Long Phosphorescent $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} Phosphor Crystals. Journal of The Electrochemical Society. 1997; 144: 243.
7. Ryuichi Sakai, Tetsuhiro Katsumata, Sachiko Komuro, Toshiyuki Morikawa. Effect of composition on the phosphorescence from $BaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} crystals. Journal of Luminescence. 1999; 85: 149-154.
8. Itaru Tsutai, Takuya Kamimura, Keizo Kato, Futao Kaneko, Kazunari Shinbo, Masatoshi Ohta, Takahiro Kawakami. Preparation of Sputtered $SrAl_2O_4$:Eu Films and Their Thermoluminescence Properties. Electrical Engineering in Japan. 2000; 132: 7.
9. Hajime Yamamoto, Tetsuro Matsuzawa. Mechanism of long phosphorescence of $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} and $CaAl_2O_4$:Eu^{2+}, Nd^{3+}. Journal of Luminescence. 1997; 72–74: 287–289.
10. Weiyi Jia, Huabiao Yuan, Lizhu Lu, Huimin Liu. Phosphorescent dynamics in $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} single crystal fibers. Journal of Luminescence. 1998; 76: 424-248.
11. Xingdong Lua , Wangen Shub , Quanmao Yub , Qin Fanga , Xinqiang Xiong. Roles of Doping Ions in Persistent Luminescence of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} ,RE^{3+} Phosphors. Glass Physics and Chemistry. 2007; 33; 62.
12. Peng Gao, Jigang Wang, Liao Wu. Preparation of $SrAl_2O_4$: Eu, Dy Powder by Combustion Method and Application in Anticounterfeiting. Coatings. 2023;13: 808.
13. Frederic Clabau, Xavier Rocquefelte, Stephane Jobic, Philippe Deniard, Myung-Hwan Whangbo, Alain Garcia, Thierry Le Mercier. On the phosphorescence mechanism in $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} and its codoped derivatives. Solid State Sciences. 2007; 9: 608-612.
14. Сайкова С.В., Павликов А.Ю. Карпов Д.В. Способ получения субмикронного люминесцентного порошка алюмоиттриевого граната, допированного церием (III): Патент 2820210 (РФ) 2024.
15. Zoltan Gyori, Viktor Havasi, Daniel Madarasz, David Tatrai. Luminescence properties of Ho^{3+} co-doped $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} long-persistent phosphors synthesized with a solid-state method. Journal of Molecular Structure. 2012; 1044: 87-93.
16. Haibo Liu, Baoluo Feng, Li Luo, Chunlong Han, Peter A. Tanner. Near infrared photostimulated persistent luminescence and information storage of $SrAl_2O_4$:Eu^{2+},Dy^{3+} phosphor. 2016; 6: 3375-3385.
17. Tuomas Aitasalo, Przemyslaw Deren, Jorma Holsa, Hogne Jungner. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. 2003; 171: 114-122.
18. Abanti Nag, T.R.N. Kutty. Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of SrAl2O4 :Eu, Dy. Journal of Alloys and Compounds. 2003; 354: 221-231.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $NiFe_2O_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ИНДИГОКАРМИНА

М.Е. Федосенко[1], С.В. Сайкова[1,2], Д.И. Немкова[1,2]*

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химических технологий СО РАН, Красноярск, Россия
misha060803@mail.ru

В докладе описан синтез наночастиц феррита никеля ($NiFe_2O_4$) – магнитного фотокатализатора для удаления устойчивых органических загрязнителей из водных сред. Основное внимание уделено исследованию влияния состава реакционной среды на эффективность фотодеструкции индигокармина, что позволяет оптимизировать условия каталитического процесса.

Ключевые слова: *синтез наночастиц; феррит никеля; магнитный фотокатализатор; фотодеструкция; индигокармин; состав реакционной среды; эффективность деградации*

SYNTHESIS OF $NiFe_2O_4$ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF REACTION MEDIUM COMPOSITION ON THE EFFICIENCY OF INDIGO CARMINE PHOTODESTRUCTION

M.E. Fedosenko[1], S.V. Saykova[1,2], D.I. Nemkova[1,2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
misha060803@mail.ru

This article describes the synthesis of nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles – a magnetic photocatalyst for the removal of persistent organic pollutants from aqueous media. The main focus is on investigating the effect of the reaction medium composition on the efficiency of indigo carmine photodegradation, which allows for the optimization of the catalytic process conditions.

Keywords: *nanoparticle synthesis; nickel ferrite; magnetic photocatalyst; photodegradation; indigo carmine; reaction medium composition; degradation efficiency*

Введение

Необходимость удаления устойчивых органических загрязнителей из водных сред стимулирует разработку магнитных фотокатализаторов, сочетающих высокую активность с возможностью многократного отделения и повторного применения

[1]. К числу таких материалов относится феррит никеля, обладающий одновременно ферримагнитными свойствами и значительной химической стабильностью.

Экспериментальная часть

В представленной работе синтез $NiFe_2O_4$ осуществляли методом соосаждения из растворов солей двухвалентных железа и никеля в щелочной среде с последующим окислением атмосферным кислородом. Установлено, что помимо основной фазы никель-феррита в продукте присутствует 9,6 % α-Fe_2O_3, однако эта примесь не снижает магнитных характеристик образца.

В отсутствие каких-либо добавок разложение красителя под действием $NiFe_2O_4$ в течение 60 минут фотокатализа при $\lambda = 340$ нм и мощности 13 Вт не превышало 10 % (рис. 1а, кривая 2). Это объясняется быстрой рекомбинацией фотоиндуцированных зарядов, о чём свидетельствует высокая интенсивность полосы в спектре фотолюминесценции (рис. 1б).

Для повышения фотокаталитической отзывчивости синтезированного феррита в среду вводили «жертвенные» агенты – цитрат, карбонат, гидрокарбонат натрия и пероксид водорода.

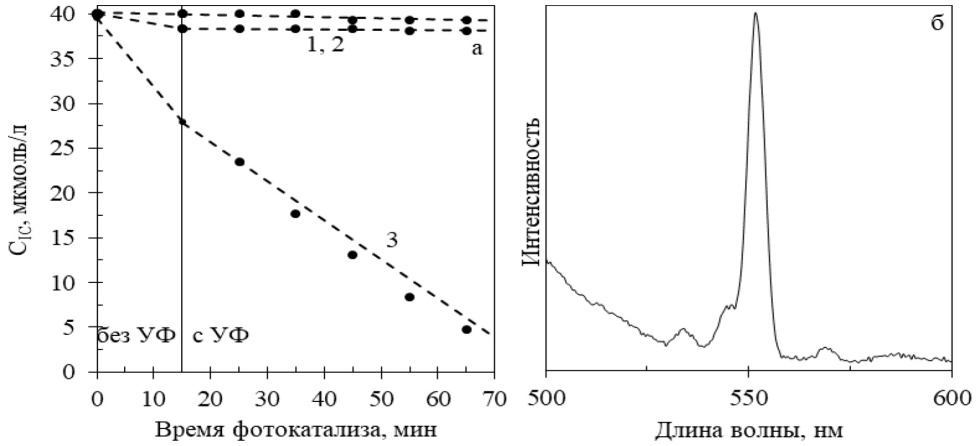


Рис. 1. (а) кинетические кривые деструкции индигокармина: (1) саморазложение красителя, (2) в присутствии 50 мг $NiFe_2O_4$ и (3) в присутствии H_2O_2 (0,01 моль/л) и (б) спектр фотолюминесценции $NiFe_2O_4$

Установлено, что цитрат, карбонат и гидрокарбонат натрия почти не ускоряют процесс, тогда как пероксид водорода резко интенсифицирует реакцию (рис. 1а, кривая 3). Примечательно, что глубокое разложение индигокармина (до 80 % за 60 мин) реализуется уже при весьма низком содержании H_2O_2 (0,01 моль/л) и в близкой к нейтральной области pH очищаемой среды – значениях, которые заметно мягче по сравнению с большинством описанных в литературе условий. Эксперименты с применением ловушек активных форм кислорода позволили установить, что определяющий вклад в разрушение молекулы красителя в данной системе вносит синглетный кислород.

Исследована возможность повторного использования материала для разложения индигокармина в подобранных условиях, обеспечивающих наибольшую эффективность. Как показано на рисунке 2, $NiFe_2O_4$ демонстрировал одинаковую фотокаталитическую активность в течение 15 циклов эксперимента. При этом, площадь поверхности образца по окончании эксперимента, по данным БЭТ, не изменилась, что указывает на его стабильность и возможность повторного использования.

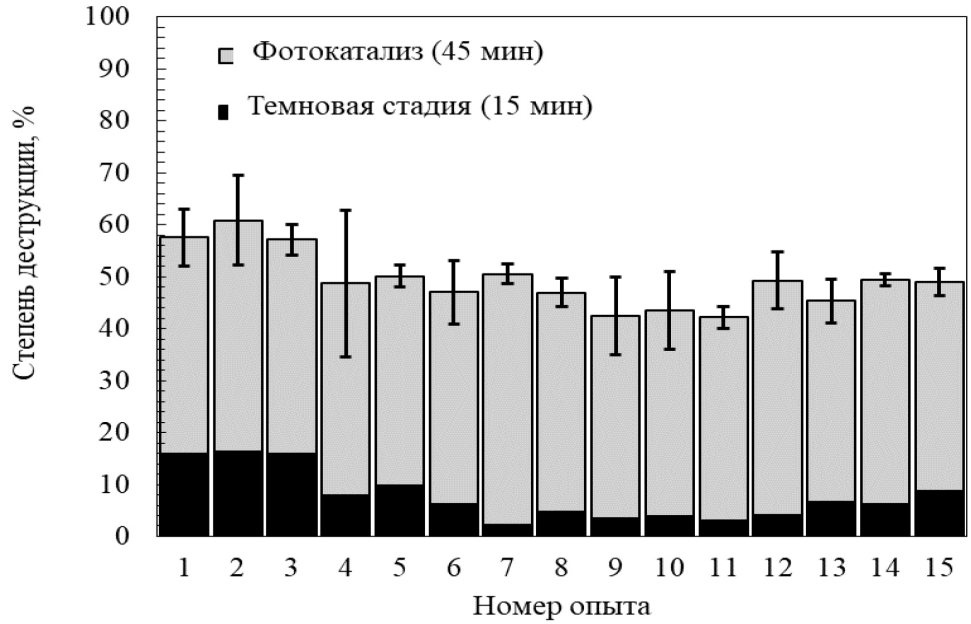


Рис. 2. Возможность повторного использования $NiFe_2O_4$ (C_{H2O2} = 0,01 моль/л, $m_{NiFe2O4}$ = 50 мг)

Выводы

Установлено, что наряду с фазой феррита-шпинели (a = 8,329 ± 0.001 Å) продукт содержит 9,6 мас. % α-Fe_2O_3. Наличие примеси не препятствует эффективному магнитному отделению материала от реакционной среды. Впервые систематически исследовано влияние жертвенных агентов (цитрат, карбонат, гидрокарбонат натрия и пероксид водорода) на фотокаталитическое разложение индигокармина в присутствии $NiFe_2O_4$ при облучении УФ-А светом (λ = 340 нм). Показано, что только добавка пероксида водорода уже в концентрации 0,01 моль/л приводит к существенной интенсификации процесса (до 70 % за 60 мин). С использованием ловушек активных форм кислорода установлено, что значительную роль в окислении индигокармина играет синглетный кислород. Полученные результаты расширяют представления о механизме фотокатализа на феррошпинелях и подтверждают перспективность применения $NiFe_2O_4$ для очистки сточных вод.

Список литературы

1. Nasser M., Gomaa I., G.E. Maryam. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. Applied surface science materials. 2023;15:103078-103095.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВАЛЛЕРИИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОМ И КОБАЛЬТОМ

Н.П. Даций[1], Р.В. Борисов[1,2], М.Н. Лихацкий[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
borisov.rv@icct.krasn.ru

Установлено, что формирование кобальтсодержащего материала, изоморфного валлериту, происходит при оптимальном времени гидротермальной обработки (ГТО) 25–50 часов. Увеличение времени ГТО до 200 часов приводит к деструкции целевой фазы и образованию примесей брусита, халькопирита и локальных скоплений сульфидов кобальта. Для хромсодержащего валлериита также характерно формирование однофазного материала, однако наблюдается сдвиг дифракционных пиков валлериита в область больших углов, что свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки. Показано, что модифицированные образцы демонстрируют повышенную электрокаталитическую активность в реакции выделения кислорода по сравнению с немодифицированным валлериитом.

***Ключевые слова**: валлериит; поверхностные характеристики; РФЭС; вольтамперометрия; модифицированные валлериты; кобальт; хром*

STUDY OF THE FORMATION OF SYNTHETIC VALERITE MODIFIED WITH CHROMIUM AND COBALT UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

N.P. Datsiy[1], R.V. Borisov[1,2], M.N. Likhatski[1]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
borisov.rv@icct.krasn.ru

It has been established that the formation of a cobalt-bearing material, isomorphous to vallerite, occurs at an optimal hydrothermal treatment (HTT) time of 25–50 hours. Increasing the HT treatment time to 200 hours leads to the destruction of the target phase and the formation of brucite and chalcopyrite impurities, as well as localized clusters of cobalt sulfides. Chromium-containing vallerite is also characterized by the formation of a single-phase material; however, a shift of the vallerite diffraction

peaks toward the high-angle region is observed, indicating a change in the unit cell parameters. It has been shown that the modified samples exhibit increased electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction compared to unmodified vallerite.

Keywords: *vallerite; surface properties; RFES; voltammetry; modified vallerites; cobalt; chromium*

Введение

Двумерные (2D) материалы привлекают широкую аудиторию благодаря большой удельной поверхности [1-9], повышенной, в сравнении с объемными аналогами, каталитической активностью, включая фото- [3,4] и электрокатализ [5-7], а также за счет ряда необычных физических свойств [8,9]. Отдельный класс материалов, основанных на 2D-структурах, составляют смешанослойные соединения, сформированные различающимися по химической природе 2D-слоями, самоорганизующимися в процессе синтеза за счет взаимодействия разноименно заряженных чередующихся двумерных слоев, а не посредством ван-дер-Ваальсовых сил, типичных для других слоистых соединений [10]. В частности, валлериит, открытый более 150 лет назад [11], является родоначальником и природным прототипом двумерных сульфидно-гидроксидных смешанослойных материалов с составом, который описывается согласно Мюке и др. [12] стехиометрической формулой $(Fe,Cu)_2S_2 \cdot x[(Mg_{2+},Fe_{2+},Al_{3+y})(OH)_2]$, где x = 1,24–2,25 и y = 0,00–0,26.

Ранее в автоклавных условиях синтезирован ряд валлериитов высокой фазовой чистоты [10,13]. Для полученных материалов было обнаружено необычное термическое поведение, обусловленное слоистой и одновременно несоразмерной структурой [14], продемонстрированы специфические оптические, магнитные и электронные свойства [13], а также показана фотокаталитическая активность [15]. В частности, было установлено, что нарушение теплопроводности в направлении, коллинеарном оси с элементарной ячейки, связанное с несоответствием фононных мод сульфидной и гидроксидной подрешеток [14], влечет за собой заметное увеличение температуры химической дегидратации бруситных слоев и снижение температуры окисления сульфидных слоев [14].

В продолжение этих исследований особый научный и практический интерес представляет целенаправленное легирование валлериита кобальтом и хромом. Кобальт, являясь известным катализатором реакций выделения кислорода (OER), способен интегрироваться в структуру материала, модифицируя как сульфидные, так и гидроксидные слои. Хром же, аналогично его поведению в природном хромистом валлериите, выступает в роли структурного стабилизатора, изоморфно замещая катионы в бруситоподобном гидроксидном слое и способствуя снижению дефектности сульфидных пластов. Однако совместное влияние кобальта и хрома

на кинетику фазообразования и электрохимические свойства синтетического валлериита до настоящего времени не изучалось.

Понимание реакционной способности таких модифицированных валлериитов представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, учитывая особенности перераспределения металлов между подрешетками, так и с прикладной. Введение хрома позволяет подавлять образование металл-дефицитных дефектов в сульфидных слоях, что критически важно для повышения стабильности материала, тогда как присутствие кобальта открывает путь к созданию на его основе высокоэффективных электрокатализаторов для реакций расщепления воды [5-7]. Кроме того, результаты исследования поведения валлериита в условиях катодной или анодной поляризации могут представлять интерес для разработки технологий прекондиционирования пульпы для флотационного обогащения валлериит-содержащих руд, которые относятся к категории труднообогатимых [16].

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей гидротермального формирования, структурных особенностей и электрохимического поведения синтетического валлериита, модифицированного кобальтом и хромом. Первая часть работы включает в себя характеризацию особенностей фазового и химического состава, а также структуры материалов, что необходимо для понимания термодинамических и кинетических аспектов их электрохимических реакций и оценки перспектив применения в электрокатализе.

Объекты и методы исследования

В качестве прекурсоров использовали сульфаты Fe(II), Cu(II), Mg(II), Al(III) и хлориды Ni(II), Cr(III), сульфид натрия (в стехиометрическом 7-кратном избытке) и NH_4OH (для осаждения гидроксидов и регулирования pH среды до 10–11). Синтез образцов проводили гидротермальным методом в тефлоновых вкладышах в стальных автоклавах при 160 °C в течение 8–200ч. Навески солей FeSO4·7H2O и CuSO4·5H2O в стехиометрическом соотношении 1:1 растворяли в минимальном объеме деионизованной воды и раствор переносили во фторопластовый вкладыш автоклава, куда далее прибавляли свежеприготовленный насыщенный раствор сульфида натрия. Для получения модифицированного материала к раствору солей железа и меди прибавляли при перемешивании $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или CrCl3·6H2O. Одновременно в отдельном химическом стакане прибавлением 25%-го раствора NH_4OH к растворам солей магния и алюминия получали осадок соответствующих гидроксидов, конечное значение pH составляло 10-11; осадок переносили во фторопластовый вкладыш с со смесью сульфидов. Систему продували аргоном и герметизировали, и нагревали автоклав при 160 °C при перемешивании в тече-

ние заданного. По окончании гидротермальной обработки автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученный осадок черного цвета отделяли от жидкой фазы на центрифуге (CR4000, Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. После сушки осадков при температуре 30 °С на атмосфере в течение 3 суток, вещества перетирали в агатовой ступке, и использовали для выполнения измерений.

Фазовый состав и морфология.

Фазовый состав изучали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro (CuKα-излучение). Морфологию и локальный элементный состав исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом на микроскопе Hitachi TM4000, оснащенном системой Quantax 150 (Bruker). Поверхностный химический состав и химическое состояние элементов анализировали на спектрометре SPECS (монохроматизированное AlKα-излучение). Энергию связи калибровали по пику углеводородных загрязнений C 1s (284,7 эВ). Обработку спектров и расчет концентраций проводили в ПО CasaXPS.

Измерение вольтамперных кривых выполняли на потенциостате P30SM (Elins, Москва). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод. На стеклоуглеродный электрод наносили спиртовую суспензию валлериита, приготовленную по следующей методике. В пробирке объемом 1,5 мл смешивали 5 мг валлериита и 5 мг сажи затем добавляли 500 мкл спирта. Полученную смесь обрабатывали в той же ультразвуковой ванне в течение 4 минут. После этого добавляли 50 мкл 5%-го раствора нафиона и продолжали обработку в ультразвуковой ванне еще в течение одной минуты. Готовую суспензию объемом 2 мкл наносили на поверхность электрода, после высушивания которой на воздухе электрод погружали в раствор электролита, и после установки постоянного потенциала разомкнутой цепи записывали вольтамперные кривые. В качестве электролитов использовали: NaOH (0,5 М). В качестве вспомогательного электрода использована платиновая проволока; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭСр10101-3.5.

Результаты и обсуждение

По данным РФА (рис.1), формирование кобальтсодержащего материала, изоморфного валлериту, происходит при оптимальном времени ГТО ~25–50 часов. При более коротких временах (8 ч) в продуктах синтеза наряду с валлериитом присутствует примесь брусита, что свидетельствует о неполном встраивании ги-

дроксидных слоев в слоистую структуру. Увеличение продолжительности ГТО до 200 часов, как и в случае Co-модифицированных образцов, приводит к деструкции целевой фазы и появлению примесей брусита и халькопирита. Для хромсодержащего валлериита также характерно наличие одной фазы, однако пики валлериита сдвинуты в область больших углов (рис. 2).

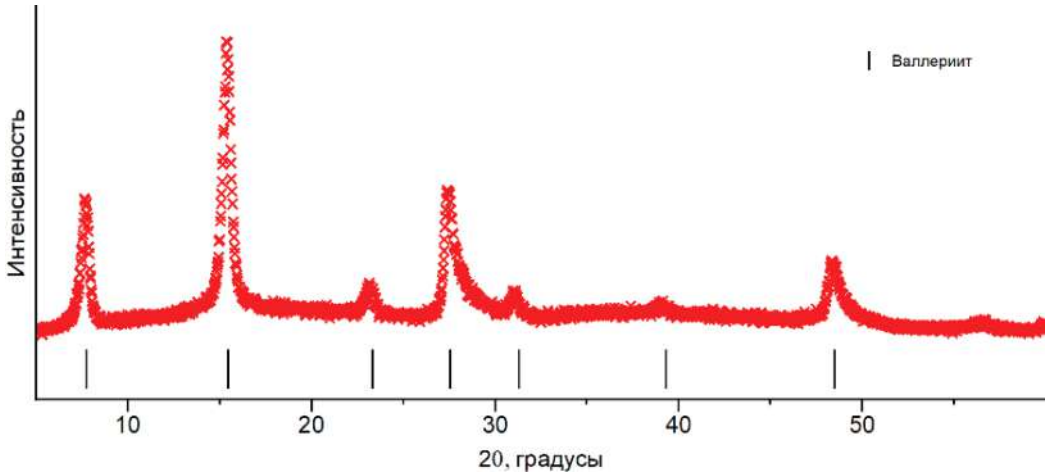


Рис. 1. Рентгенограмма образца с ГТО 25 ч, Fe:Co 2:0,2

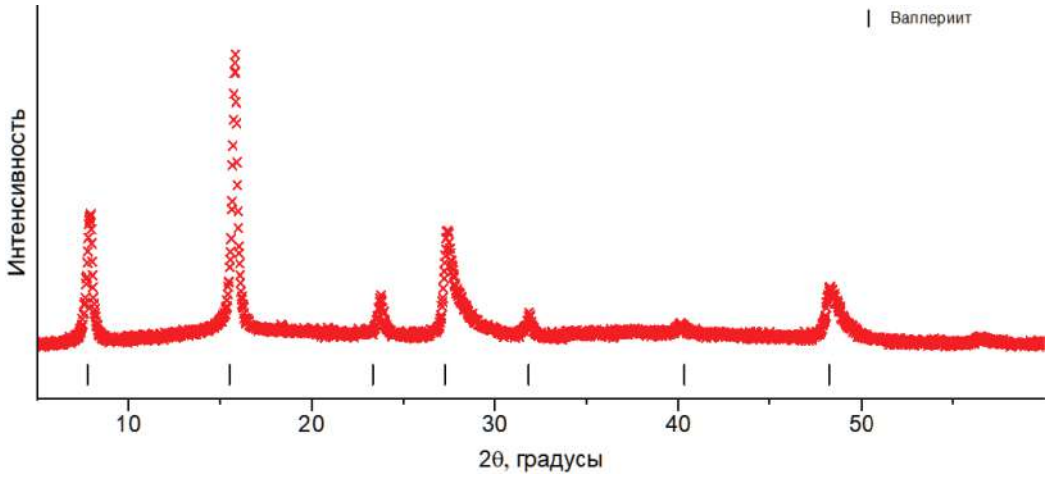


Рис. 2. Рентгенограмма образца с ГТО 25 ч, Fe:Cr 2:0,2

На рис. 3 приведены микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и результаты локального рентгеноспектрального микроанализа. Распределение элементов в образце, полученном при ГТО 40ч и соотношении Fe:Co 2:0.2 однородно и коррелирует с составом валлериита. В материале при ГТО 200 ч соотношении Fe:Co 2:0.3 обнаружены локальные скопления кобальта, вероятно, в виде сульфидной формы.

Исследование электрокаталитических свойств в реакции выделения кислорода (OER) в щелочной среде (0,5 M NaOH) показало, что Co-модифицированные образцы демонстрируют более высокую активность по сравнению с немодифицированным валлериитом.

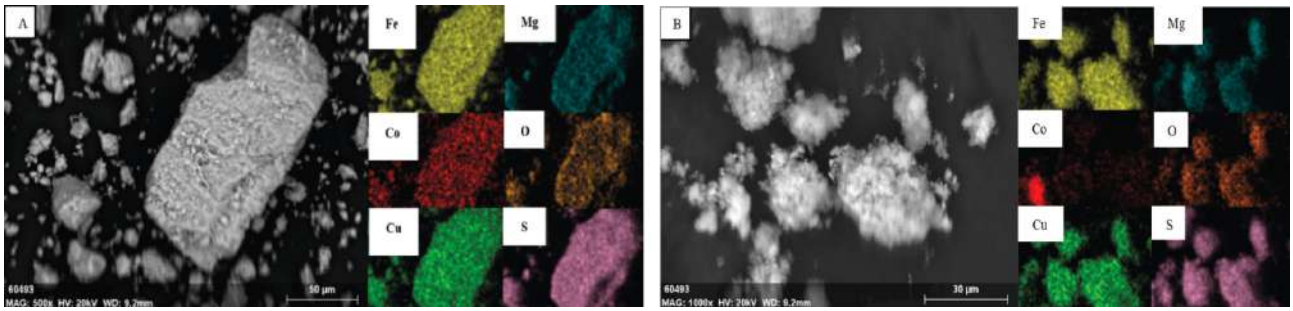


Рис. 3. СЭМ-изображения и карты распределения элементов:
A – ГТО 40ч, Fe:Co 2:0.2 ; B – ГТО 200 ч, Fe:Co 2:0.3

Выводы

Впервые осуществлен гидротермальный синтез синтетического валлериита, со-модифицированного хромом и кобальтом. Установлено, что оптимальное время ГТО для формирования фазовочистого материала составляет 25–50 часов при температуре 160°C. Материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом и рентгенофской фотоэлектрой спектроскопией.

Полученные Cr,Co-валлериты демонстрируют повышенную электрокаталитическую активность в реакции выделения кислорода в щелочной среде, что делает их перспективными объектами для дальнейших исследований в области электрокатализа.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2026-0004).

Список литературы

1. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. JOM. 2023;75:614–630.
2. Derakhshi M., Daemi S., Shahini P., Habibzadeh A., Mostafavi E., Ashkarran A.A. Two-Dimensional Nanomaterials beyond Graphene for Biomedical Applications. J. Funct. Biomater. 2022;13:27.
3. Monga D., Sharma S., Shetti N.P., Basu S., Reddy K.R., Aminabhavi T.M. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials. Mater. Today Chem. 2021;19:100399.
4. Yang R., Fan Y., Zhang Y., Mei L., Zhu R., Qin J., Hu J., Chen Z., Ng Y.H., Voiry D., et al. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis. Ang. Chem. Int. Ed. 2023;62:e202218016.
5. Meng X., Han J., Lu L., Qiu G., Wang Z.L., Sun C. Fe2+-doped layered double (Ni, Fe) hydroxides as efficient electrocatalysts for water splitting and self-powered electrochemical systems. Small. 2019;15:1902551.
6. Zhu Q., Qu Y., Liu D., Ng K.W., Pan H. Two-dimensional layered materials: high-efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. ACS Appl Nano Mater. 2020;3(7):6270–6296.
7. Zhang D., Mou H., Lu F., Song C., Wang D. A novel strategy for 2D/2D NiS/graphene heterostructures as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. Applied Catalysis B: Environmental. 2019;254:471–478.

8. Xia Y., Gao W., Gao C. A Review on Graphene-Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption. Adv. Funct. Mater. 2022;32:2204591.
9. Moon S., Kim J., Park J., Im S., Kim J., Hwang I., Kim J.K. Hexagonal Boron Nitride for Next-Generation Photonics and Electronics. Adv. Mater. 2023;35:2204161.
10. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review. Materials. 2023;16(19):6381.
11. Blomstrand C.W. On some new Swedish minerals and the composition of pyrrhotite. Öfversigt Af Kongl. Vetensk. Akad. Forh. 1870;27:19–27.
12. Mücke A. Review on Mackinawite and Valleriite: Formulae, Localities, Associations and Intergrowths of the Minerals, Mode of Formation and Optical Features in Reflected Light. J. Earth Sci. Clim. Change. 2017;8:11.
13. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A. 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;10:9621–9634.
14. Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Y., Ivaneeva A.D., Karpov D.V., Tomashevich Y.V., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Mazurova E.V., Mikhlin Y.L. Specificity of thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu-Fe sulfide-Mg-based hydroxide compounds (valleriites). ACS Omega. 2023;8(39):36109–36117.
15. Karacharov A.A., Likhatski M.N., Borisov R.V., Tomashevich Y.V., Vorobyev S.A., Zharkov S.M. Modification of Synthetic Valleriite Surface with Gold Nanoparticles: The Roles of Specific Adsorption and Zeta Potential. Colloid Journal. 2024;86(1):40–51.
16. Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I., Gurevich Y.L. The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023;16:300–311.

МОНОЯДЕРНЫЕ PCP ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТОНОВ

А.А. Гузей[1,2], Н.Д. Кузин[1], Д.В. Зимонин[1,2], Г.В. Бурмакина[1]*

[1]Институт химии и химической технологии – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
aguzej@yandex.ru

*Методами циклической вольтамперометрии и полярографии изучены редокс-превращения новых пинцерных комплексов платины(II) (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt-C≡CR [R = $COOCH_3$ (**1**), $COOC_2H_5$ (**2**), 4-$C_6H_3N_2S$ (**3**)] на различных электродах в ацетонитриле без добавления донора протонов HBF_4 и в его присутствии. Показано, что в зависимости от природы терминального лиганда и материала рабочего электрода редокс-превращения комплексов **1-3** в ацетонитриле протекают по различным механизмам. Предложены схемы их окисления и восстановления. В ацетонитриле при добавлении донора протонов редокс-превращения и стабильность комплексов **1-3** на стеклоуглеродном электроде зависят от природы терминального алкинильного лиганда и количества добавленных протонов. Предложен и обоснован механизм электрокаталитического восстановления протонов до водорода в присутствии комплексов **1** и **2**. Показано, что ключевой стадий этого процесса является кислотно-инициируемое элиминирование терминального лиганда с образованием ацетонитрильного комплекса платины(II).*

Ключевые слова: *моноядерные PCP-пинцерные комплексы; платина(II); терминальные алкинильные лиганды; электрохимическое восстановление протонов; редокс-превращения; ацетонитрил; электрокаталитический механизм; элиминирование лиганда*

SINGLE-NUCLEAR Pt(II) PCP PINZER COMPLEXES WITH TERMINAL ALKYNYL LIGANDS AS CATALYSTS FOR THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF PROTONS

A.A. Guzey[1,2], N.D. Kuzin[1], D.V. Zimonin[1,2], G.V. Burmakina[1]*

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology – a separate division of the Federal Research Center of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
aguzej@yandex.ru

*Redox transformations of new platinum(II) pincer complexes (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt-C≡CR [R = $COOCH_3$ (**1**), $COOC_2H_5$ (**2**), 4-$C_6H_3N_2S$ (**3**)] were investigated employing cyclic voltammetry and dc polarography*

*methods at various electrodes in acetonitrile without proton donor HBF_4 and in its presence. It has been demonstrated that redox transformations of the complexes **1-3** proceed with various mechanisms depending on the nature of the terminal ligand and on the working electrode material. Schemes of their oxidation and reduction have been proposed. Redox transformations and stability of the complexes **1-3** at the glassy carbon electrode in acetonitrile in the presence of the proton donor depend on the nature of the terminal ligand and the added proton amount. A mechanism of the electrocatalytic proton reduction to hydrogen in the present of the complexes **1-2** has been proposed and grounded. It has been shown that the key stage is an acid-induced elimination of the terminal ligand leading to the platinum(II) acetonitrile complex formation.*

Keywords: *mononuclear PCP pincer complexes; platinum(II); terminal alkynyl ligands; electrochemical proton reduction; redox transformations; acetonitrile; electrocatalytic mechanism; ligand elimination*

Введение

Платина и ее соединения занимают одно из ведущих мест в науке и технологии благодаря их исключительным каталитическим свойствам в разнообразных химических процессах. В большинстве случаев платина не имеет альтернативы по эффективности, а также стабильности при долговременной эксплуатации. Крупнейшей областью применения платины в настоящее время стал мировой рынок экологической продукции, важной частью которого являются катализаторы, используемые в ряде отраслей, включая водородную энергетику. Одним из ведущих регионов России по добыче и переработке благородных металлов, в том числе платины, является Красноярский край, что определяет стратегическое значение этих материалов для развития промышленности. В последнее время на фоне изменения климата, сопряженного с выбросами парниковых газов, получила развитие водородная металлургия – технология, в которой в качестве восстановителя вместо углерода используется водород, что позволяет сократить эмиссию углекислого газа [1, 2]. Однако основная технология производства молекулярного водорода – паровой риформинг метана, сопряжена с выбросами парниковых газов. Перспективной альтернативой получения водорода рассматривается процесс электрохимического восстановления протонов (ЭВП), который можно оптимизировать с помощью эффективных комплексов-катализаторов, например, пинцерных комплексов переходных металлов. Они обладают особой тридентатной координацией лиганда, которая определяет характерный для них уникальный баланс стабильности, реакционной способности и поддерживается за счет модификации групп доноров в пинцерном лиганде, позволяющих точно настроить как электронные, так и пространственные характеристики комплексов [3, 4]. Платина традиционно используется в качестве стандарта в электрохимических реакциях восстановления протонов до водорода. Однако, каталитические процессы ЭВП изучены преимущественно в присутствии пинцерных комплексов неблагородных металлов.

Поэтому целью настоящей работы является исследование редокс- превращений пинцерных ^{Ph}POCOP^{Ph} комплексов платины(II) с терминальными алкинильными

лигандами (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt-C≡CR [R = $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, 4-$C_6H_3N_2S$] и их способности катализировать реакции электрохимического восстановления протонов.

Результаты и их обсуждение

Редокс-превращения комплексов (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt-C≡CR [R = $COOCH_3$ (**1**), $COOC_2H_5$ (**2**), 4-btd (btd = $C_6H_3N_2S$) (**3**)] и их прекурсоров изучены методами циклической вольтамперометрии на платиновом (Pt), стеклоуглеродном (СУ) и полярографии на ртутном капающем (р.к.э.) электродах в ацетонитриле (рис. 1а).

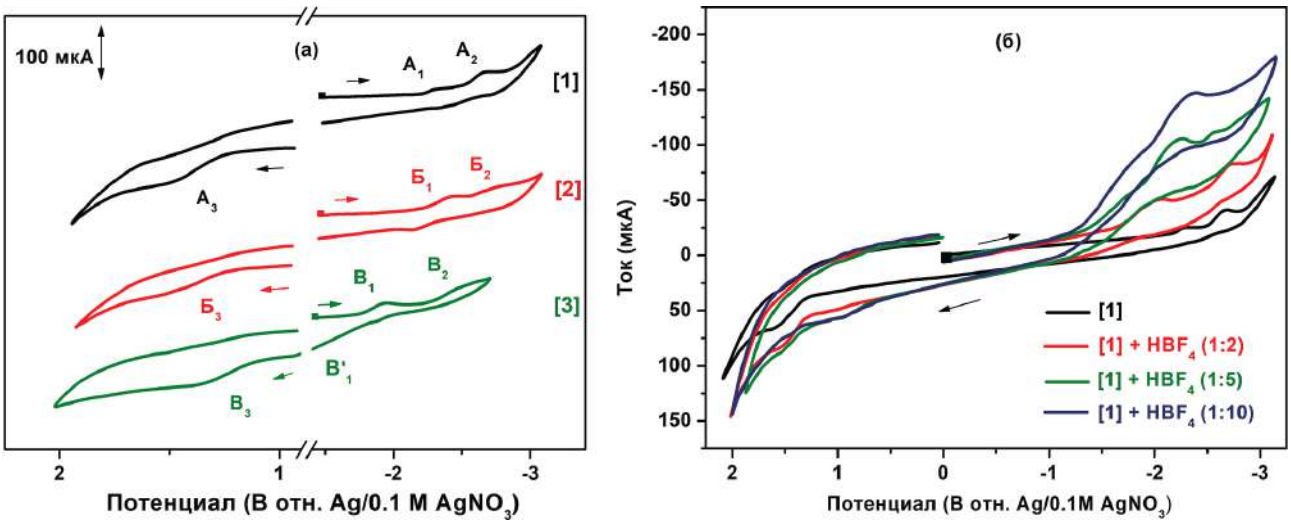


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на СУ электроде комплексов платины(II) (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt-C≡CR [R = $COOCH_3$ (**1**), $COOC_2H_5$ (**2**), 4-btd (**3**)] (а) и комплекса **1** в присутствии донора протонов (б) (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4, 2 мМ, 25 мВс$^{-1}$)

Окисление комплексов протекает в одну необратимую двухэлектронную стадию с изменением степени окисления центрального атома металла Pt(II)/Pt(IV):

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}CR - 2e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{IV}\text{-}C{\equiv}CR]^{2+}$$

$$R = COOCH_3,\ COOC_2H_5,\ 4\text{-btd}$$

Электрохимическое восстановление комплексов **1-3** зависит от природы терминального лиганда и материала рабочего электрода, что приводит к различному количеству стадий, их обратимости и числу переносимых электронов в потенциалопределяющей стадии. На СУ электроде комплексы **1** и **2** восстанавливаются в две, на р.к.э. в три последовательные одноэлектронные стадии. Показано, что восстановление комплексов протекает с образованием на первой стадии неустойчивых анион-радикалов, которые в дальнейшем распадаются с элиминированием терминального пропиолатного лигандов и образованием ацетонитрильного комплекса платины(I):

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOR + e^- \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOR]^{\bullet -}$$

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOR]^{\bullet -} \rightarrow (^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{I}(NCMe) + [C{\equiv}C\text{-}COOR]^-$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5$$

На второй одноэлектронной стадии присоединение электрона к ацетонитрильному комплексу платины(I) протекает с изменением степени окисления центрального атома металла Pt(I)/Pt(0):

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{I}(NCMe) + e^{-} \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{I}(NCMe)]^{-}$$

Для комплекса **3** наблюдается другой механизм электрохимического восстановления на СУ электроде в ацетонитриле. Восстановление на первой одноэлектронной обратимой стадии протекает с образованием относительно устойчивого анион-радикала, дальнейшее двухэлектронное восстановление которого происходит на второй стадии:

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}btd) + e^{-} \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}btd)]^{\bullet-}$$

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{II}\text{-}C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}btd)]^{\bullet-} + 2e^{-} \rightarrow [(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{0}(NCMe)]^{-} + [C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}btd)]^{-}$$

При значительно отрицательных потенциалах на р.к.э. наблюдается образование металлической черни на поверхности ртути. Следовательно, ацетонитрильный комплекс платины(0) неустойчив на р.к.э. и распадается с образованием металлической платины и аниона пинцерного лиганда, восстановление которого происходит на третьей стадии.

$$[(^{Ph}POCOP^{Ph})Pt^{0}(NCMe)]^{-} \rightarrow Pt^{0} + (^{Ph}POCOP^{Ph})^{-} + MeCN$$

$$(^{Ph}POCOP^{Ph})^{-} + e^{-} \rightarrow (^{Ph}POCOP^{Ph})^{2-}$$

Таким образом комплексы **1-3** восстанавливаются EECE-механизму (C – химическая, E – электрохимическая стадия).

Для исследования способности комплексов **1-3** катализировать реакцию электрохимического восстановления протонов до водорода исследованы их редокс-превращения на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле при добавлении донора протонов $HBF_4{\cdot}Et_2O$ (рис. 1б). Показано, что электрохимические свойства и стабильность комплексов **1-3** зависят от природы терминального алкинильного лиганда и количества добавленных протонов. Комплекс **3** неустойчив в присутствии избытка сильной кислоты и распадается до соединений, не катализирующих ЭВП. В отличие от **3,** для **1** и **2** показано, что при добавлении одного эквивалента донора протонов наблюдается смещение значений потенциалов окисления и восстановления комплексов в анодную область, что свидетельствует о взаимодействии протонов с комплексами. При дальнейшем добавлении протонов наблюдается увеличение тока пика волны восстановления протонированного комплекса с сохранением волн окисления, что свидетельствует об устойчивости комплексов **1** и **2** в изученных условиях и протекании электрокаталитического процесса с их участием. В работе [5] для родственных комплексов установлено, что в присутствии сильной трифторуксусной кислоты происходит элиминирование терминального лиганда с образованием катионного ацетонитрильного комплекса никеля(II). Можно предположить, что добавление сильной кислоты HBF_4 к комплексам **1** и **2** также может приводить к элиминированию терминального лиганда

X с образованием ацетонитрильного комплекса платины(II), восстановление которого протекает легче, а окисление труднее по сравнению с исходными комплексами. Предложена схема реакций ЭВП с участием комплексов **1** и **2** (рис. 2):

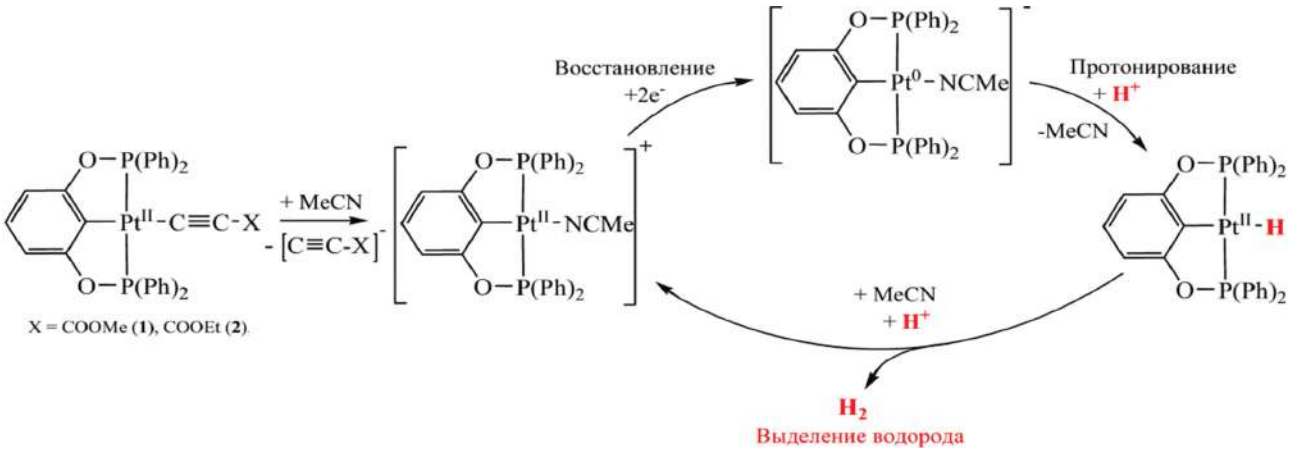


Рис. 2. Каталитический цикл электрохимического восстановления протонов до водорода в присутствии комплексов **1** и **2** в ацетонитриле при добавлении сильной кислоты HBF_4

Показано, что комплексы **1** и **2** являются прекатализаторами реакции электрохимического восстановления протонов до водорода.

Полученные результаты вносят вклад в понимание механизмов электрохимического восстановления протонов до молекулярного водорода, катализируемых пинцерными комплексами благородных металлов, что способствует развитию электрокаталитических процессов получения экологически чистого водорода и выбору эффективного комплекса-катализатора.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 2026-0009); авторы выражают благодарность к.х.н. Чудину О.С., к.х.н. Верпекину В.В. и Волковой Д.С. за синтез и предоставление комплексов.

Список литературы

1. Qiu Z., Sun J., Du T., Na H., Zhang L., Yuan Y., Wang Y. Impact of hydrogen metallurgy on the current iron and steel industry: a comprehensive material-exergy-emission flow analysis. Applied Energy. 2024; 356: 122452.
2. Tang J., Chu M., Li F., Feng C., Liu Z. Zhou Y. Development and progress on hydrogen metallurgy. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2020; 27(6): 713-723.
3. van Koten G. Organometallic Pincer Chemistry. Berlin: Springer, 2013. 356 p.
4. Lawrence M. A.W., Thompson C., Lorraine S. C. Pincer complexes in photo- and electro- catalytic hydrogen evolution (HER) and carbon dioxide reduction reactions (CO_2RR). Inorg. Chim. Acta. 2024; 560: 121829.
5. Kaur- Ghumaan S., Hasche P., Spannenberg A., Beweries T. Nickel(II) PE^1CE^2P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction. Dalton Trans. 2019; 48(43): 16322–16329.

УКАЗАТЕЛЬ

Адилжан Ж. 404
Азекенов Т.А. 118
Айткулов Д.К. 327
Акашев Л.А. 271
Акименко А.А. 154
Антипова Ю.В. 477
Антропова И.Г. 249
Артаева А.В. 386
Артыкова А.В. 208
Асроров Б.И. 310
Афонин М.А. 305
Бакланов М.Н. 268
Бакшеев С.П. 31
Балабко А.Е. 67
Банникова С.А. 118
Бауман А.В. 365, 372
Белоусов О.В. 154
Белый А.В. 27, 31
Берш Д.А. 424
Бесшапошникова П.В. 237
Борисов Р.В. 154, 340, 487
Бородин А.Д. 97
Бояринцев А.В. 86, 135
Будаева А.Д. 249
Булаев А.Г. 208
Бурдакова Е.А. 340, 438
Бурмакина Г.В. 444, 494
Быстров С.В. 92
Васюнина Н.В. 27, 31, 159
Верпекин В.В. 444
Витошкин И.Е. 358
Воинков Р.С. 106, 164
Воробьев С.А. 420, 462
Воронов С.А. 444
Гадоев Т.Х. 310
Гайбуллаева З.Х. 310
Герасимова М.А. 477
Гильманшина Т.Р. 159, 438
Глущенко Г.А. 260
Голышев А.А. 358
Гольберг Г.Ю. 414
Горохов А.П. 300
Григорьева Н.А. 118
Гудкова Н.В. 130
Гузей А.А. 494
Даминов А.С. 36
Данилова О.С. 113
Даций Н.П. 340, 487
Дедюхин И.А. 61
Деев В.Б. 254
Дмитриева Е.Э. 293
Доровская А.А. 438
Дружинин К.Е. 27, 31
Дубинин П.С. 438
Дубова И.В. 27, 31, 159, 438
Дымов И.М. 18, 113
Дюрягин В.В. 321
Елесина В.И. 177, 260
Елизаров Р.Г. 411
Еманов В.С. 411
Еремина А.О. 430
Еселевич Д.А. 268
Ефимов Н.Д. 72
Жижаев А.М. 148, 177, 260, 334, 340
Жуков С.В. 305
Загребалов В.И. 106
Зайцева Т.Н. 305
Зайцева Ю.Н. 430
Зелях Я.Д. 164
Зимонин Д.В. 494
Иванников С.И. 293
Игнатьев Д.В. 232
Калякин С.Н. 130
Каменский Е.С. 41
Карамирзоева Г.Х. 310
Карачаров А.А. 340
Карпов Д.В. 340, 456, 477
Каширин Д.М. 232
Кирик С.Д. 430
Кириллов Е.В. 61, 321
Кириллов С.В. 321
Киршнева Е.А. 471
Клементьев М.В. 201
Клишина П.А. 164
Комков А.А. 92, 124
Коновалов И.С. 106
Конюкова А.В. 268
Корзинова А.С. 414
Кормес Е.С. 282
Косицкая Т.Ю. 72
Косицына С.С. 41
Костромин С.В. 106
Кравченко Н.А. 201
Кроликов А.Е. 424
Крылов И.О. 393
Кузин Н.Д. 494
Кузас В.А. 201
Кузнецов А.В. 124
Кузнецов П.Н. 41
Кузнецова И.Н. 414
Кузнецова Л.И. 41
Кузьмин В.И. 130
Кулагина О.И. 378
Кулему Л.Т. 275
Куликов Б.П. 159
Кунилова И.В. 393
Купер К.Э. 358
Кухленко А.А. 300
Лавриненко А.А. 393, 414
Лайпанова Э.Р. 467
Лескив М.Н. 130
Ли Э.А.Т. 275
Лихацкий М.Н. 340, 487
Лобанов М.С. 300
Луканина М.А. 142
Лусинян О.Г. 414
Лутошкин М.А. 316
Макаров В.А. 275
Малахов П.В. 18, 54

Малдыбаев Г.К. 327
Маликов А.Г. 358
Малов Д.Д. 438
Мальков С.М. 358
Марданов А.В. 208
Марченко Д.Ю. 414
Марченко Н.В. 78
Марчук Р.А. 182
Медков М.А. 293
Меламуд В.С. 208
Михайлов А.Г. 334, 340
Михеев В.Г. 275
Мозго М.О. 225
Морозов А.В. 344
Морозов М.М. 246
Мотовилов И.Ю. 404
Мулагалеева М.А. 130
Назаров А.У. 86
Найманбаев М.А. 327
Немкова Д.И. 450, 467, 484
Нечаев А.В. 305
Никитин А.А. 237
Николаев Н.С. 260
Новикова С.А. 430
Новоженов А.С. 300
Обухова А.В. 41
Олейникова Н.В. 67, 78
Орлов С.С. 237
Остапенко И.А. 444
Островская Л.Б. 177
Павликов А.Ю. 456, 477
Павлов М.В. 148
Паймушкин П.Г. 18, 54
Пахомов Р.А. 18, 113
Полежаев С.Ю. 190
Попов В.А. 142
Попов Н.А. 268, 271
Постников Е.А. 196
Постолатьева А.В. 182
Проскурякова И.А. 237
Прусов Е.С. 254
Пузанов И.И. 242
Рахимов Ф.М. 310
Рева Д.В. 254
Ростов А.С. 54
Рычков В.Н. 61, 321
Рязанцева Ю.П. 450
Сайкова С.В. 424, 450, 456, 471, 477, 484
Самойло А.С. 159
Сафин В.А. 41
Семенков Д.И. 305
Сизикова Н.В. 48
Соколов П.А. 135
Соколова А.А. 365, 372
Солодовникова П.А. 321
Степаненко А.И. 351, 358
Степанов С.И. 86, 135
Суворова О.Н. 340
Таран О.П. 430
Тен И.В. 86
Тимофеев К.Л. 106, 164
Трубачев М.В. 268
Фадеева Н.П. 477
Федосенко М.Е. 484
Фекличев А.Д. 86
Фидаров Б.Ф. 54
Флейтлих И.Ю. 118
Флерко М.Ю. 420, 462
Фоменко И.В. 171, 190, 196
Фомин В.М. 358
Фохт А.В. 438
Хасанов А.В. 171, 190
Хахалин В.Д. 92, 124
Хлыстов Д.В. 67, 438, 477
Хомоксонова Д.П. 249
Цветков В.И. 398
Чекушин В.С. 67, 78
Чекушин М.В. 78
Черепанов А.Н. 182
Черкашин А.С. 232
Чистякова Т.Б. 305
Чудин О.С. 444
Чурилов Г.Н. 177, 260
Шевченко В.Г. 268, 271
Шеина О.Д. 36
Шимкунас Я.М. 393
Шлемов Ю.П. 118
Шор А.М. 282
Шор Е.А. 282
Щербинин В.В. 214
Щетинин А.А. 351
Юг А.Ю. 182
Юрьев А.И. 386
Юхин Ю.М. 36
Якушев Н.Е. 48
Якушева И.С. 289

ALPHABETICAL AUTHOR'S INDEX

Adilzhan Zh. 404
Afonin M.A. 305
Aitkulov D.K. 327
Akashev L.A. 271
Akimenko A.A. 154
Antipova Yu.V. 477
Antropova I.G. 249
Artaeva A.V. 386
Artykova A.V. 208
Asrorov B.I. 310
Azenekenov T.A. 118
Baklanov M.N. 268
Baksheev S.P. 31
Balabko A.E. 67
Bannikova S.A. 118
Bauman A.V. 365
Bauman A.V. 372
Belousov O.V. 154
Belyi A.V. 27
Belyi A.V. 31
Bersh D.A. 424
Besshaposhnikova P.V. 237
Borisov R.V. 154, 340, 487
Borodin A.D. 97
Boyarintsev A.V. 86, 135
Budaeva A.D. 249
Bulaev A.G. 208
Burdakova E.A. 340, 438
Burmakina G.V. 444, 494
Bystrov S.V. 92
Chekushin M.V. 78
Chekushin V.S. 67, 78
Cherepanov A.N. 182
Cherkashin A.S. 232
Chistyakova T.B. 305
Chudin O.S. 444
Churilov G.N. 177, 260
Daminov A.S. 36
Danilova O.S. 113
Datsiy N.P. 340, 487
Dedyukhin I.A. 61
Deev V.B. 254
Dmitrieva E.E. 293
Dorovskaya A.A. 438
Druzhinin K.E. 27, 31
Dubinin P.S. 438
Dubova I.V. 27, 31, 159, 438
Dymov I.M. 18, 113
Dyuryagin V.V. 321
Efimov N.D. 72
Elesina V.I. 177, 260
Elizarov R.G. 411
Eremina A.O. 430
Eselevich D.A. 268
Fadeeva N.P. 477
Fedosenko M.E. 484
Feklichev A.D. 86
Fidarov B.F. 54
Fleitlich I.Yu. 118
Flerko M.Yu. 420, 462
Fokht A.V. 438
Fomenko I.V. 171, 190, 196
Fomin V.M. 358
Gadoev T.H. 310
Gaybullaeva Z.H. 310
Gerasimova M.A. 477
Gilmanshina T.R. 159, 438
Glushchenko G.A. 260
Golberg G.Yu. 414
Golyshev A.A. 358
Gorokhov A.P. 300
Grigorieva N.A. 118
Gudkova N.V. 130
Guzey A.A. 494
Ignatiev D.V. 232
Ivannikov S.I. 293
Kalyakin S.N. 130
Kamensky E.S. 41
Karacharov A.A. 340
Karamirzoeva G.H. 310
Karpov D.V. 340, 456, 477
Kashirin D.M. 232
Khakhalin V.D. 92, 124
Khasanov A.V. 171, 190
Khlistov D.V. 67, 438, 477
Khomoksonova D.P. 249
Kirik S.D. 430
Kirillov E.V. 61, 321
Kirillov S.V. 321
Kirshneva E.A. 471
Klementyev M.V. 201
Klishina P.A. 164
Komkov A.A. 92, 124
Konovalov I.S. 106
Konyukova A.V. 268
Kormes E.S. 282
Korzinova A.S. 414
Kositskaya T.Yu. 72
Kositsyna S.S. 41
Kostromin S.V. 106
Kravchenko N.A. 201
Krolikov A.E. 424
Krylov I.O. 393
Kukhlenko A.A. 300
Kulagina O.I. 378
Kulemu L.T. 275
Kulikov B.P. 159
Kunilova I.V. 393
Kuper K.E. 358
Kuzin N.D. 494
Kuzas V.A. 201
Kuzmin V.I. 130
Kuznetsov A.V. 124
Kuznetsov P.N. 41
Kuznetsova I.N. 414
Kuznetsova L.I. 41
Laipanova E.R. 467
Lavrinenko A.A. 393, 414
Leskiv M.N. 130
Li E.A.T. 275

Likhatski M.N. 340, 487
Lobanov M.S. 300
Lukanina M.A. 142
Lusinyan O.G. 414
Lutoshkin M.A. 316
Makarov V.A. 275
Malakhov P.V. 18, 54
Maldybayev G.K. 327
Malikov A.G. 358
Malkov S.M. 358
Malov D.D. 438
Marchenko D.Yu. 414
Marchenko N.V. 78
Marchuk R.A. 182
Mardanov A.V. 208
Medkov M.A. 293
Melamud V.S. 208
Mikhailov A.G. 334, 340
Mikheev V.G. 275
Morozov A.V. 344
Morozov M.M. 246
Motovilov I.Yu. 404
Mozgo M.O. 225
Mulagaleeva M.A. 130
Naimanbayev M.A. 327
Nazarov A.U. 86
Nechaev A.V. 305
Nemkova D.I. 450, 467, 484
Nikitin A.A. 237
Nikolaev N.S. 260
Novikova S.A. 430
Novozhenov A.S. 300
Obukhova A.V. 41
Oleinikova N.V. 67
Oleynikova N.V. 78
Orlov S.S. 237
Ostapenko I.A. 444
Ostrovskaya L.B. 177
Pakhomov R.A. 18, 113
Pavlikov A.Yu. 456, 477
Pavlov M.V. 148
Paymushkin P.G. 18, 54
Polezhaev S.Yu. 190
Popov N.A. 142, 268, 271
Postnikov E.A. 196
Postolatyeva A.V. 182
Proskuryakova I.A. 237
Prusov E.S. 254
Puzanov I.I. 242
Rakhimov F.M. 310
Reva D.V. 254
Rostov A.S. 54
Ryazantseva Yu.P. 450
Rychkov V.N. 61, 321
Safin V.A. 41
Saikova S.V. 471
Samoylo A.S. 159
Saykova S.V. 424, 450, 456, 477, 484
Semenkov D.I. 305
Shcherbinin V.V. 214
Shchetinin A.A. 351
Sheina O.D. 36
Shevchenko V.G. 268, 271
Shimkunas Ya.M. 393
Shlemov Yu.P. 118
Shor A.M. 282
Shor E.A. 282
Sizikova N.V. 48
Sokolov P.A. 135
Sokolova A.A. 365, 372
Solodovnikova P.A. 321
Stepanenko A.I. 351, 358
Stepanov S.I. 86, 135
Suvorova O.N. 340
Taran O.P. 430
Ten I.V. 86
Timofeev K.L. 106, 164
Trubachev M.V. 268
Tsvetkov V.I. 398
Vasyunina N.V. 27, 31, 159
Verpekin V.V. 444
Vitoshkin I.E. 358
Voinkov R.S. 106, 164
Vorobyev S.A. 420, 462
Voronov S.A. 444
Yakushev N.E. 48
Yakusheva I.S. 289
Yemanov V.S. 411
Yug A.Yu. 182
Yukhin Y.M. 36
Yuryev A.I. 386
Zagrebalov V.I. 106
Zaitseva T.N. 305
Zaitseva Yu.N. 430
Zelyakh Ya.D. 164
Zhizhaev A.M. 148, 177, 260, 334, 340
Zhukov S.V. 305
Zimonin D.V. 494