# СБОРНИК ДОКЛАДОВ

## XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

## имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича ПАШКОВА

КРАСНОЯРСК – 2023

УДК 669.2.8
ББК 34.33
М54

*Председатель Оргкомитета, Главный редактор:*
**Олейникова Наталья Васильевна**, д.т.н.
(Институт цветных металлов, 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)

**Металлургия цветных, редких и благородных металлов** [Электронный ресурс]: сборник докладов XVI международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (Красноярск, 5-8 сентября 2023 г.). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Общественное учреждение «Красноярский краевой Дом науки и техники Российского Союза научных и инженерных общественных объединений» (ОУ «ККДНиТ»), 2023. – Систем. требования: IBM PC; Internet Explorer и др.; Acrobat Reader 3.0 или старше.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.1
**ISBN 978-5-6049733-4-9**

В сборнике докладов опубликованы материалы XVI 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 финансовой поддержке Красноярского Краевого фонда научной и научно-технической деятельности (Код заявки: 2023030509460)**

УДК 669.2.8
ББК 34.33
**ISBN 978-5-6049733-4-9**

© Коллектив авторов, 2023
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2023
© СФУ, 2023

# СОДЕРЖАНИЕ

**ИТОГИ РАБОТЫ XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ» ИМЕНИ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН ГЕННАДИЯ ЛЕОНИДОВИЧА ПАШКОВА ..... 13**

**ДОКЛАДЫ ..... 15**

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ..... 17
*Белый А.В., Алгебраистова Н.К., Трубников Ю.Н., Ананенко Е.С., Прокопьев И.В.*

ВАРИАТИВНОСТЬ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РУД ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ..... 31
*Стародубцева А.А., Савушкина С.И., Снежко В.А., Рукосуев А.В., Озерский М.А.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ..... 47
*Шумилова Л.В., Размахнин К.К., Хатькова А.Н.*

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ТЕХНОЛОГИЯХ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ..... 59
*Размахнин К.К., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В.*

ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА НА ОТХОДАХ ЗОЛОТОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ..... 70
*Каримов К.А., Третьяк М.А., Рогожников Д.А.*

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УГЛЕРОДИСТОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЖИГА АВТОКЛАВНЫХ ОСТАТКОВ ..... 78
*Хасанов А.В., Фоменко И.В.*

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕЛЛУРА ..... 89
*Максименко В.В., Проскурякова И.А., Антропов С.А., Орлов С.С., Миних С.С.*

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ПИРРОТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ..... 92
*Григорьева В.А.*

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИНКА ..... 107
*Тумаков В.М., Максименко В.В., Каледа Д.Ю., Проскурякова И.А., Екименко А.А.*

СУЛЬФИТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИОСУЛЬФАТА ..... 109
*Бекирова В.Р., Архипов С.А.*

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО
И СИНТЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛА ВАЛЛЕРИИТ ..... 119
*Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Воробьев С.А., Иванеева А.Д.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОУРАНОВЫХ РУД ..... 125
*Анохин Р.Р., Лях С.И.*

ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ ТЯЖЁЛОЙ ГРУППЫ
СМЕСЯМИ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ
И СОЛЬВАТИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ..... 140
*Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А.*

ПРОБЛЕМЫ ПРЯМОЙ ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ РУД
ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ..... 148
*Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Эпов О.А., Жижаев А.М., Бондаренко Г.В.*

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СОСТАВУ ЭЛЕКТРОЛИТА
В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ:
ЧЕТВЕРНОЙ ФТОРИД $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ
ПРИ НАКОПЛЕНИИ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ. ..... 164
*Кирик С.Д., Самойло А.С., Зайцева Ю.Н., Залога А.Н.,*
*Безрукова О.Е., Дубинин П.С., Ружников С.Г., Якимов И.С.*

ПЕРЕРАБОТКА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ
АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА ..... 180
*Куликов Б.П., Васюнина Н.В., Дубова И.В., Баланев Р.О.,*
*Сысоева Я.С., Иванова И.К.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИТА
И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО
ПРОИЗВОДСТВА С ВЫДЕЛЕНИЕМ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ..... 190
*Казанцев Я.В., Шиманский А.Ф., Лосев В.Н., Буйко О.В., Еромасов Р.Г.,*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВКИ
ФЛОТОМАШИН СТРУЙНОГО ТИПА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД ..... 202
*Васюнина Н.В., Бурдакова Е.А., Дружинин К.Е., Сысоева Я.С., Иванова И.К.*

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИДРОДИФТОРИДА
И СУЛЬФАТА АММОНИЯ ..... 210
*Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ....222
*Королькова И.В., Жилин К.П., Кондрасенко А.А.*

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ....229
*Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Субботина И.Л., Воинков Р.С., Краюхин С.А.*

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА РУД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ....250
*Якимов И.С., Залога А.Н., Дубинин П.С., Кирик С.Д., Самойло А.С., Безрукова О.Е., Носков М.В., Хлыстов Д.В., Рукосуев А.В.*

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ....258
*Коледова Е.С., Юхин Ю.М.*

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВИСМУТИСТОГО СВИНЦА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ВИСМУТА....266
*Даминов А.С., Спирин К.Э., Юхин Ю.М.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО ДРАГСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ....275
*Зелях Я.Д., Воинков Р.С., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И.*

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА....288
*Воробьёв С.А., Флерко М.Ю., Николина Н.Д., Томашевич Е.В., Фетисова О.Ю., Новикова С.А.*

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДИЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ТРУДНООБОГАТИМЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД....296
*Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Бурдакова Е.А., Бакшеева И.И., Гольсман Д.А., Плотникова А.А., Кинякин А.И., Князев В.Н.*

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ НА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЙ ФАЙНШТЕЙН....301
*Малахов П.В., Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Озеров С.С., Румянцев Д.В.*

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МЕДИ....318
*Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Немкова Д.И., Карпов Д.В.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ ФАЙНШТЕЙНА .....328
*Титова А.Н., Косицкая Т.Ю.*

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В АВТОКЛАВЕ.....339
*Борисов Р.В., Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Акименко А.А.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОФЛЮИДОВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ .....347
*Кроликов А.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ IN SITU ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ И ВАЛЕИРИТОВОЙ РУД НОРИЛЬСКОГО ПРОМРАЙОНА .....353
*Михайлов А.Г., Гуревич Ю.Л., Меркулова Е.Н., Зуев А.Е., Теремова М.И., Жижаев А.М., Бондаренко Г.Н., Усманова Н.Ф.*

ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПЫТАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СЕПАРАЦИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД ВЕРХНЕ-КАЙРАКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....362
*Кулмухамедов Г.К., Лигай А.Б.*

К ВОПРОСУ ЭКСТРАКЦИИ ЗОЛОТА В РАСПЛАВЛЕННЫЙ СВИНЕЦ.....370
*Чекушин М.В., Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Марченко Н.В.*

ДЕАРСЕНИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.....383
*Васюнина Н.В., Дружинин К.Е., Бакшеев С.П., Бурдакова Е.А., Дубова И.В., Суставов Г.А.*

ГРАВИТАЦИОННЫЕ СЕПАРАТОРЫ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ.....394
*Зашихин А.В.*

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ .....400
*Сандалов И.П., Крицкий А.В., Кузас Е.А.*

ПРИМЕНЕНИЕ SWOT-АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ.....412
*Крупнов Л.В., Пархоменко И.Ю.*

ИЗУЧЕНИЕ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОНИ МАНСУР ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ ГАЗАМИ.....422
*Асроров Б.И., Бахриддинзода Ш.Б., Гайбуллаева З.Х.*

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (CU, MN), ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ .....437
*Антипова Ю.В., Карпов Д.В., Сайкова С.В.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ $NiFe_2O_4/ZnO$ .....447
*Немкова Д.И., Кроликов А.Е., Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Пикурова Е.В.*

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ (II).....453
*Шарипова У.Р., Третьяк М.А., Каримов К.А., Рогожников Д.А.*

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ .....461
*Иванеева А.Д., Воробьев С.А., Лихацкий М.Н.*

ТЕХНОЛОГИЯ И УСЛОВИЯ «МЯГКОЙ» ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА.....465
*Флерко М.Ю., Воробьёв С.А., Николина Н.Д., Томашевич Е.В.*

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИНА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА .....475
*Фадеева Н.П., Сайкова С.В. , Карпов Д.В.*

ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ .....481
*Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Тихонов А.Я., Карпова Е.В.*

ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИХРЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОБЕЗМЕЖИВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....487
*Воинков Р.С., Тимофеев К.Л., Ивонин В.П., Субботина И.Л., Ряпосова В.В.*

СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТЕНГЕРИТА-(Y) С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИССЛЕДОВАНИЕМ ЕГО СВОЙСТВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....497
*Киршнева Е.А., Сайкова С.В., Куклин А.В.*

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТОВ МЕТОДОМ ДИФРАКТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....501
*Карпов Д.В., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Сайкова С.В.*

УКАЗАТЕЛЬ.....508
ALPHABETICAL AUTHOR'S INDEX.....510

# CONTENT

BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL OF THE KRASNOYARSK KRAI IN MINING ..... 24
*Belyi A.V., Algebraistova N.K., Trubnikov Yu.N., Ananenko E.S., Prokopyev I.V.*

VARIABILITY OF ORE MINERALOGY AT THE OLIMPIADA DEPOSIT ..... 39
*Starodubtseva A.A., Savushkina S.I., Snezhko V.A., Rukosuev A.V., Ozerskiy M.A.*

EXTRACTION OF GOLD FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS WITH PRELIMINARY OXIDATION OF CARBONACEOUS SUBSTANCES ..... 53
*Shumilova L.V., Razmakhnin K.K., Khatkova A.N.*

ON THE QUESTION OF THE APPLICATION OF ZEOLITE-CONTAINING ROCKS IN TECHNOLOGIES OF TAILS RECLAMATION ..... 65
*Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Shumilova L.V.*

ARSENIC PRECIPITATION ON THE GOLD PROCESSING ENTERPRISES WASTE ..... 74
*Karimov K.A., Tretiak M.A., Rogozhnikov D.A.*

INCREASING THE EXTRACTION OF GOLD FROM CARBONACEOUS RAW MATERIALS USING THE ROASTING OF AUTOCLAVE RESIDUES ..... 84
*Khasanov A.V., Fomenko I.V.*

SPECIFICS OF PROCESSING HIGH-TELLURIUM GOLD ORES ..... 91
*Maksimenko V.V., Proskuryakova I.A., Antropov S.A., Orlov S.S., Minikh S.S.*

SPECIFIC ASPECTS OF GOLD EXTRACTION FROM PYRRHOTITE-CONTAINING MATERIALS ..... 100
*Grigoreva V.A.*

SPECIFICS OF GOLD EXTRACTION FROM HIGH-ZINC OXIDIZED ORES ..... 108
*Tumakov V.M., Maksimenko V.V., Kaleda D.Yu., Proskuryakova I.A., Ekimenko A.A.*

SULFITE DISSOLUTION OF ELEMENTAL SULFUR TO PRODUCE THIOSULFATE ..... 114
*Bekirova B.R., Archipov S.A.*

COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF NATURAL AND SYNTHETIC MINERAL VALLERIITE ..... 124
*Borisov R.V., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Ivaneeva A.D.*

STUDY OF TECHNOLOGICAL PROCESSES OF PROCESSING GOLD-URANIUM ORES ..... 133
*Anohin R.R., Lyakh S.I.*

EXTRACTION OF HEAVY GROUP LANTHANIDES BY MIXTURES OF BINARY EXTRACTANTS AND SOLVATING REAGENTS.....144
*Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.*

PROBLEMS OF DIRECT ALKALINE ACID PROCESSING OF RARE METAL ORES OF THE TOMTOR DEPOSIT.....156
*Kuzmin V.I., Kuzmin D.V., Epov O.A., Zhizhaev A.M., Bondarenko G.V.*

NEW DATA ON THE ELECTROLYTE COMPOSITION THE IN THE SUBSOLIDUS REGION: QUATERNARY FLUORIDE $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ AND SOLID SOLUTIONS DURING THE ACCUMULATION OF LITHIUM IN THE ELECTROLYTE.....172
*Kirik S.D., Samoilo A.S., Zaitseva Y.N., Zaloga A.N., Bezrukova O.E., Ruzhnikov S.G., Dubinin P.S., Yakimov I.S.*

PROCESSING OF FINE WASTES FROM ALUMINUM PRODUCTION TO OBTAIN A FLUORITE-CONTAINING PRODUCT.....188
*Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Balanev R.O., Sysoeva Y.S., Ivanova I.K.*

PHYSICAL AND CHEMICAL REGULARITIES OF THE COMPLEX PROCESSING OF LIGNITE AND CARBON-CONTAINING WASTES FROM ALUMINUM PRODUCTION WITH THE EXTRACTION OF RARE ELEMENTS.....196
*Kazantsev Ya.V., Shimanskii A.F., Losev V.N., Buyko O.V., Eromasov R.G.*

STUDY OF THE POSSIBILITY OF INSTALLING JET FLOTATION MACHINES FOR THE ENRICHMENT OF COPPER-MOLYBDENUM ORES.....209
*Vasyunina N.V., Burdakova E.A., Druzhinin K.E., Sisoeva Y.S., Ivanova I.K.*

PROCESSING OF TITANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS USING AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE AND SULFATE.....216
*Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E.*

LITHIUM EXTRACTION FROM SPODUMENE CONCENTRATE BY HYDROTHERMAL LEACHING .....226
*Korolkova I.V., Zhilin K.P., Kondrasenko A.A.*

ADVANCED DEVELOPMENTS IN WASTEWATER TREATMENT FOR MINING AND METALLURGICAL ENTERPRISES.....240
*Kurdiumov V.R., Timofeev K.L., Subbotina I.L., Voinkov R.S., Krayukhin S.A.*

AUTOMATED SYSTEM FOR X-RAY PHASE ANALYSIS OF THE MINERAL-PHASE COMPOSITION OF ORES AND TECHNOLOGICAL PRODUCTS.....254
*Yakimov I.S., Zaloga A.N., Dubinin P.S., Kirik S.D., Samoilo A.S., Bezrukova O.E., Noskov M.V., Khlystov D.V., Rukosuev A.V.*

METAL BISMUTH PROCESSING TO OBTAIN
THE COMPOUNDS FOR MEDICINE .....262
*Koledova E.S., Yukhin Yu.M.*

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF LEAD BISMUTHINE
WITH THE FORMATION OF HIGH-PURITY COMPOUNDS
OF LEAD AND BISMUTH .....271
*Daminov A.S., Spirin K.E., Yukhin Yu.M.*

DETERMINATION OF PRETREATMENT EFFECT
ON MICROSTRUCTURE OF POLYCOMPONENT RAW MATERIALS
CONTAINING PRECIOUS METALS .....282
*Zelyakh Ya.D., Voinkov R.S., Timofeev K.L., Maltsev G.I.*

OBTAINING, INVESTIGATION AND APPLICATION OF SUPER
CONCENTRATED ORGANOSOLS OF SILVER NANOPARTICLES .....292
*Vorobyev S.A., Flerko M.Yu., Nikolina N.D., Tomashevich E.V.,*
*Fetisova O.Yu., Novikova S.A.*

POSSIBILITIES FOR PRODUCING CONDITIONAL
CONCENTRATES FROM DIFFICULTLY
PROCESSED LEAD-ZINC ORES.....299
*Bragin V.I., Usmanova N.F., Burdakova E.A., Baksheeva I.I.,*
*Golsman D.A., Plotnikova A.A., Kinyakin A.I., Knyazev V.N.*

INCREASE OF COBALT RECOVERY DURING CONVERTING
OF CU-NI FEED TO OBTAIN HIGH-GRADE MATTE.....310
*Malakhov P.V., Krupnov L.V., Pakhomov R.A., Ozerov S.S., Rumyantsev D.V.*

THE STUDIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC
PROPERTIES OF COPPER FERRITE NANOPARTICLES .....323
*Pavlikov A.Y., Saikova S.V., Nemkova D.I., Karpov D.V.*

STUDY OF HYDROMETALLURGICAL METHOD
OF PROCESSING MAGNETIC FRACTION OF MATTE .....334
*Titova A.N., Kositskaya T.Y.*

DISSOLUTION OF PLATINUM GROUP METALS IN AN AUTOCLAVE.....344
*Borisov R.V., Belousov O.V., Belousova N.V., Akimenko A.A*

OBTAINING AND STUDYING THE PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES OF NICKEL FERRITE NANOFLUIDS .....350
*Krolikov A.E., Nemkova D.I., Saikova S.V.*

SIMULATION OF THE IN SITU LEACHING PROCESS
OF VALERIITE ORE AND TAILINGS OF COPPER-NICKEL ORE
IN THE NORILSK INDUSTRIAL AREA.....358
*Mikhailov A.G., Gurevich Yu.L., Merkulova E.N., Zuev A.E.,*
*Teremova M.I., Zhizhaev A.M., Bondarenko G.N., Usmanova N.F.*

STUDIES AND TESTS OF X-RAY SEPARATION OF TUNGSTEN ORES OF UPPER KAIRAKTY DEPOSIT ..... 366
*Kulmukhamedov G.K., Ligai A.B.*

ON THE ISSUE OF EXTRACTION OF GOLD INTO MOLTEN LEAD ..... 377
*Chekushin M.V., Chekushin V.S., Oleynikova N.V., Marchenko N.V.*

DEARSENIZING RINGING OF ARSENIC-CONTAINING SULPHIDE CONCENTRATES ..... 392
*Vasyunina N.V., Druzhinin K.E., Baksheev S.P., Burdakova E.A., Dubova I.V., Sustavov G.A.*

NEW GRAVITY SEPARATORS ..... 397
*Zashikhin A.V.*

KINETICS OF IRON COLLECTOR LEACHING IN HYDROCHLORIC AND HYDROFLUORIC ACID SOLUTIONS ..... 406
*Sandalov I.P., Kritskii A.V., Kuzas E.A.*

APPLICATION OF SWOT ANALYSIS FOR SELECTION OF A PROCESS FOR SMELTING OF COPPER-NICKEL SULPHIDE MATERIALS ACCOUNTING FOR VARIOUS FACTORS ..... 421
*Krupnov L.V., Parkhomenko I.Yu.,*

STUDY OF PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF KONY MANSUR POLYMETALLIC LEAD-ZINC CONCENTRATES WITH REDUCING GASES ..... 430
*Asrorov B.I., Bakhriddinzoda Sh.B., Gaibullaeva Z.H.*

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL FERRITE (CU, MN) NANOPARTICLES OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF OXALATE PRECURSORS ..... 442
*Antipova Y.V., Karpov D.V., Saikova S.V.*

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $NiFe_2O_4$/ZNO MAGNETIC COMPOSITES ..... 451
*Nemkova D.I., Krolikov A.E., Pavlikov A.Y., Pikurova E.V., Saikova S.V.*

INFLUENCE OF LIGNOSULFONATE ON HYDROTHERMAL INTERACTION OF SULFIDES WITH COPPER (II) SULFATE ..... 457
*Sharipova U.R., Tretyak M.A., Karimov K.A., Rogozhnikov D.A.*

FORMATION AND EVOLUTION OF COPPER SULFIDE NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS ..... 463
*Ivaneeva A.D., Vorobyov S.A., Likhatsky M.N.*

TECHNOLOGY AND CONDITIONS OF «SOFT» CLEANING OF CONCENTRATED SILVER HYDROSOLS ..... 470
*Flerko M.Yu., Vorobyov S.A., Nikolina N.D., Tomashevich E.V.*

THE SYNTHESIS OF THE MATERIALS WITH HIGH LUMINESCENT PROPERTIES BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET.....478
*Fadeeva N.P., Saikova S.V., Karpov D.V.*

INDIUM EXTRACTION FROM SULFATE SOLUTIONS. FROM THEORY TO PRACTICE.....484
*Grigorieva N.A., Fleitlikh I.Yu., Tikhonov A.Ya., Karpova E.V.*

IMPLEMENTING OF CYCLONE ELECTROLYSIS TECHNOLOGYFOR COPPER RECOVERY FROM SULFATE SOLUTIONS .....492
*Voinkov R.S., Timofeev K.L., Ivonin V.P., Subbotina I.L., Ryaposova V.V.*

SYNTHETIC TENGERITE-(Y) SYNTHESIS WITH FURTHER STUDY OF ITS PROPERTIES BY PHYSICOCHEMICAL AND QUANTUM-CHEMICAL METHODS .....500
*Kirshneva E.A., Saikova S.V., Kuklin A.V.*

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF SYNTHETIC VALLERIITES USING SYNCHROTRON RADIATION.....506
*Karpov D.V., Borisov R.V., Likhatski M.N., Saikova S.V.*

УКАЗАТЕЛЬ.....508
ALPHABETICAL AUTHOR'S INDEX.....510

# ИТОГИ РАБОТЫ

## XVI международной Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова

5–8 сентября 2023 года в городе Красноярске в аудиториях Института цветных металлов СФУ прошла XVI международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова.

Организаторами Конференции являлись Институт химии и химической технологии СО РАН и Институт цветных металлов СФУ.

С приветственными словами к участникам обратились: проректор по научной работе СФУ Руслан Александрович Барышев, директор ИЦМ СФУ Владимир Николаевич Баранов, директор ИХХТ СО РАН Оксана Павловна Таран. Открыл начало работы Конференции профессор, доктор химических наук Петр Васильевич Поляков. Выступающие подчеркнули значимость и своевременность проведения мероприятия и пожелали всем успешной и плодотворной работы.

Программа Конференции включала 53 доклада, из них 16 – в онлайн режиме, а также проведение 7 сентября Круглого стола «Научные школы современной металлургии. Опыт и наследие». Кроме того были организованы четыре экскурсии: в Геологический музей ИЦМ СФУ, Институт химии и химической технологии СО РАН, на АО «Красцветмет» и АО «Полюс Красноярск», проведена обзорная экскурсия по городу Красноярску. Конференция проводилась при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки в рамках Конкурса проектов организации Всероссийских (национальных) и международных конференций в Красноярском крае в интересах первого климатического Научно-образовательного центра мирового уровня «Енисейская Сибирь» (№ 2023030509460).

В работе Конференции, проведенной в смешанном формате на отечественной платформе Webinar.ru, приняли участие более 100 человек из России, выступили онлайн докладчики из Казахстана и Таджикистана. Вниманию слушателей свои доклады представили ученые РАН: Института химии Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток) и ряда институтов Сибирского отделения РАН, таких как: Институт химии твердого тела и механохимии (г. Новосибирск), Читинского филиала Института горного дела им. Н.А. Чинакала (г. Чита). На конференции выступили докладчики из ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» и впервые – из Центра Стратегических Разработок (ЦСР) «Северо-Запад». Участие с докладами приняли

научные сотрудники, аспиранты и магистранты Сибирского федерального университета (г. Красноярск), Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), НЧОУ ВО «Технический университет Уральской горно-металлургической компании» (г. Верхняя Пышма). Особо хочется отметить участие коллег из Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими (г. Душанбе). Свои выступления о достижениях и проблемах производства представили также докладчики крупных промышленных предприятий: «ГМК «Норильский никель», Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск», ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия» и АО «Научно-производственное объединение «РИВС» из Санкт-Петербурга, АО «Химико-металлургический завод (г. Красноярск), АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма), ООО «Фарма» (Москва). Группа компаний «Южполиметалл-Холдинг (ЮПХ) участвовала в презентации своих приборов, которые используются для разработки и производства досмотровой и аналитической аппаратуры для идентификации и анализа веществ и материалов. В обсуждении выступлений докладчиков активное онлайн участие приняли коллеги из ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск), Республика Казахстан.

Впервые в работе Конференции без докладов работали представители АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим» (г. Нижний Новгород), АО «Кольская ГМК» (г. Мончегорск), ООО «УК «НОК ГРУПП» (г. Красноярск) и другие.

В зале Ученого совета ИЦМ СФУ вниманию участников была представлена информация в виде рекламных проспектов и буклетов об организаторах конференции, а также оформлена выставка монографий чл.-корр. РАН Г.Л. Пашкова, чл.-корр. РАН С.С. Набойченко и д.х.н. В.Ф. Борбата. В конце третьего рабочего дня прошло заседание Круглого стола: «Научные школы современной металлургии. Опыт и наследие». О научных школах ведущих ученых-металлургов сделали презентации их ученики. Воспоминаниями о Г.Л. Пашкове поделилась С.В. Сайкова, Е.А. Кузас рассказал о научной школе С.С. Набойченко. Интересную онлайн презентацию из Санкт-Петербурга о Я.М. Шнеерсоне сделал А.Ю. Лапин, Н.В. Олейникова рассказала о достижениях В.Ф. Борбата, П.В. Полякова, В.С. Чекушина.

К работе Конференции были привлечены волонтеры – студенты и магистранты ИЦМ СФУ. Они активно участвовали в подготовке и проведении мероприятия.

Во время закрытия работы Конференции выступила председатель Оргкомитета Олейникова Н.В., заострив свое внимание на том, что проведение таких мероприятий важно и полезно. Конференция дает возможность поделиться своими знаниями, опытом, приобрести новых друзей и создать новые рабочие контакты. В память о проведенном мероприятии докладчикам Конференции были подарены настольные календари.

По итогам работы XVI международной Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова в конце 2023 года издан электронный Сборник докладов, индексируемый в базе РИНЦ.

Оргкомитет благодарит всех участников Конференции и надеется на встречу в 2024 году.

# ДОКЛАДЫ

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.17-30

# БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

***Белый А.В.*[1], *Алгебраистова Н.К.*[2], *Трубников Ю.Н.*[3], *Ананенко Е.С.*[2], *Прокопьев И.В.*[4]**

[1]Центр Стратегических Разработок –ЦСР «Северо-Запад», г. Санкт-Петербург, Россия

[2]ИЦМ, Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск, Россия

[3]ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

[4]Горный институт, Северо-Восточный Федеральный Университет, г. Якутск, Россия

belyiav52@gmail.com

Биотехнологии становятся более значимыми в решении разных технологических задач. Биотехнологии применяются повсеместно, начиная от медицины и фармацевтики и заканчивая нефтяной промышленностью. В ближайшем будущем сфера применения биотехнологий будет расширяться, тем самым создавая условия для перестройки целых отраслей, в том числе и в секторе горной металлургии.

Красноярский край богат запасами металлических полезных ископаемых и энергетических ресурсов. Согласно последним аналитическим данным на территории Красноярского края, в общероссийском масштабе, производится более 70 % никеля, около 40 % меди, более 35 % алюминия, более 20 % золота, более 90 % металлов платиной группы. За рост объемов и производственных показателей края в металлургическом секторе несут ответственность крупнейшие предприятия, такие как, Норильский Никель, Полюс Красноярск, Красноярский алюминиевый завод, Ачинский глинозёмный комбинат, Горевский горно-обогатительный комбинат.

В последние годы в отрасли добычи полезных ископаемых отмечается истощение богатых золотосодержащих запасов, а именно россыпных месторождений золота и легкоперерабатываемых окисленных руд. В связи с чем возникает стратегическая необходимость вовлечения в переработку бедных коренных золотосодержащих руд, запасы которых составляют 50-60 % от разведанных запасов золота. В этих условиях вовлечение в промышленную эксплуатацию месторождений упорных золотомышьяковых руд является одной из актуальных проблем в золотодобывающей промышленности.

Технологическая упорность золотосодержащих руд определяется наличием тонковкрапленного золота в сульфидах и присутствием вредных примесей (мышьяк, сурьма, органический углерод). Эти особенности вещественного состава снижают эффективность использования традиционной технологии переработки золотосодержащих концентратов – цианирования. В связи с чем, концентраты, получаемые из технологически упорных золотосодержащих руд, требуют применения специальных методов переработки: обжиг, автоклавное и бактериальное окисление с последующим извлечением вскрытого золота цианированием.

Известно, что в мировой практике переработки упорных золотосодержащих концентратов применяются три: обжиг, автоклавное окисление и биовскрытие. Однако в условиях обострения экологической ситуации во всем мире при разработке и выборе новых эффективных технологических процессов извлечения золота из упорного сырья специалисты отдают предпочтение биогидрометаллургическим методам. Согласно прогнозам, доход мирового рынка биодобычи к 2027 г. составит около 3,6 млрд долл. при среднегодовом темпе роста более 13,2%. Главным преимуществом применения биотехнологий для добычи металлических полезных ископаемых является повышение уровня их извлечения до 90%.

Опыт золотодобывающей компании «Полюс Красноярск» является образцовым примером успешного внедрения биотехнологии в горнодобывающую промышленность. Компания стала лидером в биогидрометаллургии не только в России, но и зарубежом, благодаря применению разработанной и постоянно совершенствующейся технологии BIONORD® [1, 2, 3]. Специалисты компании, помимо технологии биовскрытия золота, разработали технологию биодеградации роданидов и цианидов в промышленных стоках золотоизвлекательных фабрик, а также технологию улучшения качества биокека, позволяющую снизить расход реагентов и увеличить извлечение золота. Опыт компании по внедрению и использованию биотехнологий в металлургии золота может легко тиражироваться на аналогичные месторождения России и мира. Помимо этого, наработанное аппаратурное оформление процесса, опыт в выделении и адаптации микроорганизмов может эффективно использоваться и в других перспективных научно-технологических разработках на месторождениях Красноярского края, в частности, Порожинского месторождения марганцевых руд, Сейбинского и Телекского месторождений фосфорных руд, Горевского месторождения свинцово-цинковых руд, Сорского месторождения медно-молибденовых руд [4].

Внедрение и развитие биотехнологий в горном деле позволит также решить проблему эксплуатации хвостохранилищ и отвалов, занимающих значительные по площади территории и выступающих в качестве одного из ключевых факторов образования нарушенных земель. В настоящее время площадь земель данного типа в Красноярском крае составляет 17,4 тыс. га, восстановление которых является важной задачей, стоящей перед краем и компаниями, действующими на его территории, в рамках ESG-повестки в целом и регионального проекта «Чистая страна» в частности. В данном контексте биотехнологии могут быть успешно использованы в двух направлениях: для извлечения остатков полезных элементов из хвостов и отвалов, а также для непосредственной рекультивации загрязненных территорий и восстановления нарушенных земель. Кроме того, что биотехнологии имеют неоспоримое преимущество в рамках экологической тематики (минимальное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека), они обеспечивают меньшие операционные расходы за счет простоты аппаратурного оформления, по сравнению с альтернативными технологиями.

Несмотря на многочисленные преимущества биотехнологий, в настоящий момент они занимают крайне ма-

лую долю рынка по двум взаимосвязанным причинам: ввиду отсутствия мотивированного исследовательского интереса и относительно высокой стоимости вложений в технологические разработки. Между тем, потребность в развитии отечественных технологий на фоне ограниченного доступа к иностранным и постепенное истощение богатых руд требуют разработки и внедрения принципиально новых технологических решений в горной биохимии с их последующим трансфером в промышленность. Для преодоления данного вызова необходимо обеспечить разработку собственных биотехнологических решений с последующим масштабированием по вышеперечисленным направлениям для добычи металлов из упорных руд, хвостохранилищ и отвалов, а также для рекультивации загрязненных территорий в условиях Крайнего Севера.

Выбрано несколько перспективных научно-технических направлений развития биотехнологий в добывающем секторе Красноярского края:

### I. Биотехнологии для горно-металлургической промышленности

1. Биовыщелачивание цветных и благородных металлов из руд, концентратов и отвалов (месторождения Олимпиадинское, Раздолинского рудного узла, Ведугинское).
2. Селективное разделение полиметаллических руд и концентратов (Горевское месторождение).
3. Подготовка коллективных концентратов к циклу селекции посредством деградации плёнок ПАВ.
4. Повышение качества концентратов (обесцинкование свинцовых концентратов, обессвинцевание цинковых концентратов, обезмеднение молибденовых концентратов).
5. Повышение качества марганцевых концентратов и руд (Порожинское и Усинское месторождение).
6. Повышение качества фосфорных концентратов из фосфоритов Сейбинского и Телекское месторождений.
7. Биосорбция и концентрирование металлов из сточных вод предприятий горнодобывающей промышленности.

### II. Биотехнологии для угольной и нефтегазовой промышленности

1. Десульфуризация каменного угля.
2. Биопереработка бурых углей.
3. Извлечение редкоземельных элементов из угольной золы.
4. Извлечение редкоземельных элементов из отвалов Ачинского глиноземного завода.
5. Снижение содержания метана в угольных шахтах.
6. Повышение нефтеотдачи пластов.

### III. Биотехнологии для экологии

1. Биоочистка промышленных стоков.
2. Биоочистка газовых выбросов.
3. Ликвидация разливов топлива и нефти.
4. Био и фито регенерация хвостохранилищ и рудных отвалов.

### IV. Исследование разнообразия микроорганизмов на горно-обогатительных комбинатах с целью выявления их свойств и использования в горной биотехнологии

## V. Разработки и синтез флотационных реагентов на основе продуктов обмена веществ микроорганизмов

Развитие вышеперечисленных исследовательских направлений и кадровых компетенций в этой области является актуальной задачей в контексте повышения эффективности производства и охраны окружающей среды российской добывающей отрасли. С внедрением биотехнологий в деятельность горнодобывающей промышленности могут быть решены проблемы селективного разделения золотосурьмяных и свинцово-цинковых коллективных концентратов, а также повышения концентрации доступного фосфора в фосфоритах местных месторождений, что повысит технологические показатели обогащения и позволит минимизировать последствия их взаимного негативного влияния на экологию края. Крупнейшие компании Красноярского края в секторе горнодобывающей промышленности, такие как «Полюс», «Норильский Никель», «Новоангарский ГОК», Сорский молибденовый комбинат, Васильевский рудник, Ачинский глиноземный комбинат, а также Ванкорнефть, СУЭК и др. являются потенциальными заказчиками и потребителями разработок в промышленной биотехнологии.

Создание национального центра биоресурсов для решения проблем горнодобывающей промышленности Красноярского края позволит региону выйти на позиции национального лидера в области исследований биогеохимии в целом и решения проблем переработки упорных золотосодержащих руд, в частности. Трансфер биотехнологий в промышленность повысит рентабельность региональной ресурсной базы, расширит производства и создаст новые рабочие места (от 100 новых рабочих мест для обслуживания одной производственной линии по переработке отвалов). С учетом количества предприятий, занятых в добыче полезных ископаемых Красноярского края, может быть создано несколько тысяч рабочих мест для биотехнологов и гибридных специалистов, которые сочетают инженерно-технологические компетенции с навыками в области биотехнологий. Успешное внедрение новых технологических решений в сфере горной металлургии также обеспечит выполнение задач по выходу на безотходное производство, что позволит решить проблему с промышленными отвалами и нарушенными территориями и создаст условия для достижения целевых показателей по региональным экологическим проектам, подобным проекту «Чистая страна».

В вузах и институтах Красноярского Края (ИЦМ, КНЦ СО РАН) уже сейчас имеется хороший научный задел по вышеперечисленным направлениям.

Специалисты Института биофизики СО РАН выяснили, что бактериально-химическое выщелачивание марганцевых руд позволяет экономить серную кислоту на 21,4-25%, увеличить извлечение Mn на 22,8-35,7% и сократить время процесса [4]. Таким образом, с внедрением биотехнологических процессов в схему переработки марганцевых руд, содержащих попутные ценные компоненты, можно снизить себестоимость процесса за счет комплексного подхода к перерабатываемому сырью.

Также группа ученых Института биофизики СО РАН получила адаптированный к выщелачиванию Мо-хвостов штамм T. Ferrooxidans, с помощью которого производится окисление сульфидов, входящих в состав молибденсодержащего сырья (за 120 ч окисления

удаляется более 60% примесей сульфидных минералов, в основном пирита). За счет окисления концентрация молибдена в кеке бактериального выщелачивания увеличивается более чем в 3 раза, что значительно облегчает и ускоряет последующее получение молибдена [5].

Помимо этого, выполнены исследования по биохимическому обессериванию энергетических и коксующихся углей, а также горючих сланцев с целью предотвращения загрязнения окружающей среды окислами серы и уменьшения содержания серы в выплавляемом чугуне. В эксперименте использовались угли и сланцы с содержанием пиритной серы 3,0-1,8% и культура бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans. По результатам исследования отмечено, что тионовые бактерии способны извлечь от 70 до 90% пиритной серы за 20 часов по схеме двухстадиального бактериально-химического метода обессеривания углей [6, 7].

Также специалистами получен биокоагулянт на основе трехвалентного железа, который по своим свойствам превосходит химически-синтезированный аналог: при одинаковой скорости осаждения примесей в хозяйственно-бытовых и промышленных стоках расход биокоагулянта в 3 раза меньше химического аналога.

Кроме этого, исследован механизм воздействия бактерий на коллективный медно-цинковый концентрат и показана возможность селективного извлечения цинка и меди. Высокая скорость бактериально-химического выщелачивания медно-цинкового концентрата достигается запуском одновременно с прямым механизмом воздействия клеток на твердую фазу сульфидов, косвенного, осуществляемого свободными клетками. С этой целью, в пусковой период процесса, в реактор вводят 3,4-3,8 г/л сырой биомассы железобактерий, которая адсорбируется на поверхности сульфидных частиц концентрата и ускоряет прямой механизм. Дополнительное внесение железа в концентрации 5 г/л и биомассы в концентрации 2 г/л резко инициирует косвенный механизм окисления [9].

Научный коллектив кафедры ОПИ ИЦМ в своих исследованиях показал, что использование микробиологических приемов для удаления коллекторных плёнок с поверхности сульфидов является одним из обещающих и определенно революционных направлений. Биодеградация обеспечивает высокую эффективность разделения коллективных концентратов за счет предварительного удаления с поверхности минералов большей части собирателя, а также обещает резкое снижение капитальных затрат и снижение выбросов.

Для десорбции ксантогената с поверхности сульфидов коллективного концентрата предлагается применять бактериальную культуру Pseudomonas japonica, а для снижения остаточных концентраций дизельного топлива - консорциум микроорганизмов Ochrobactrum anthropi и Pseudomonas aeruginosa JCM 5962 [11, 12]. В исследованиях показано, что культура бактерий Pseudomonas japonica снижает концентрацию ксантогенат на поверхности минералов, что приводит к их гидрофилизации, а бактерии Ochrobactrum anthropi и Pseudomonas aeruginosa JCM 5962 продуцируют биосурфактанты, которые способствуют солюбилизации и поглощению углеводородов дизельного топлива.

Специалисты лаборатории Космических систем и технологий КНЦ СО РАН разрабатывают технологию получения фосфорных удобрений из фосфоритов месторождений Красноярского края

(Сейбинское, Обладжанское, Телекское) с помощью биотехнологий. Вследствие невысокого содержания в местных фосфоритах пятиокиси фосфора, полученная на их основе фосфоритная мука эффективна только в ограниченном диапазоне почвенно-агрохимических условий [13], поэтому использование местных фосфоритов в качестве удобрений предусматривает обязательное обогащение. Микробные технологии, кроме повышения доступного растениям фосфора, позволяют снижать количество сопутствующих вредных элементов - урана, стронция, кадмия и др. [14-15].

Трансфер биотехнологий в промышленность повысит рентабельность региональной ресурсной базы всей Енисейской Сибири, увеличивая тем самым доходности горнодобывающих предприятий и стимулируя рост инвестиций в социальные и инфраструктурные проекты не только Красноярского края, но и восточных регионов России.

## Выводы

1. Обозначены основные направления биотехнологического потенциала в Красноярском крае: биотехнологии для горно-металлургической промышленности, биотехнологии для угольной и нефтегазовой промышленности, экологические биотехнологии, исследование разнообразия микроорганизмов на горно-обогатительных комбинатах с целью выявления их свойств и использования в горной биотехнологии, разработки и синтез флотационных реагентов на основе продуктов обмена веществ микроорганизмов.
2. В Красноярском крае имеется богатый опыт по биогидрометаллургии золота, который можно легко тиражировать на аналогичные месторождения как в России, так и за рубежом.
3. Разработанные технологии и аппаратура биогидрометаллургического производства, опыт в выделении и адаптации микроорганизмов может быть использован и в других перспективных научно-технологических биоразработках на месторождениях полиметаллических, марганцевых, фосфоритоносных руд Красноярского края.
4. Развитие биотехнологий для угольной и нефтегазовой промышленности Красноярского края позволит решить проблемы десульфуризации каменного угля, биопереработки бурых углей, извлечения редкоземельных элементов из угольной золы, извлечения редкоземельных элементов из отвалов Ачинского глиноземного комбината, снижения содержания метана в угольных шахтах, повышения нефтеотдачи пластов.
5. С помощью биотехнологий возможно решение ряда проблем загрязнения окружающей среды: биоочистка промышленных стоков и газовых выбросов, ликвидация розливов топлива и нефти, био и фито регенерация хвостохранилищ и рудных отвалов.
6. Необходимо усилить исследования по определению видового разнообразия микроорганизмов на горно-обогатительных комбинатах с целью выявления их свойств и использования в горной биотехнологии.
7. В вузах и институтах Красноярского Края есть задел по этим направления, но результаты этих исследований не коммерциализируются. В

крае полностью отсутствует система «масштабирования» научных биотехнологических разработок для целей промышленного производства и другие элементы биоэкономики, необходимые для преобразования научных знаний в коммерческие продукты. Для интенсификации биотехнологических работ в этом направлении необходимо:

- создание национального центра биоресурсов для горнорудной промышленности в Красноярском крае на базе ИЦМ СФУ и ФИЦ КНЦ СО РАН, который позволит региону выйти в позицию национального лидера в области исследований проблем горной биохимии и переработки упорных руд;
- развитие образования в сфере биогеотехнологий, посредством создания новых образовательных программ в соответствии с кадровыми потребностями, формирование в институтах передовой научно-технологической базы.

## Список литературы


1 В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего севера, Новосибирск Наука, 2007 – 144 с.
2 Белый А.В., Дроздов С.В. Перспективность развития биотехнологии для переработки промпродуктов обогащения упорных сульфидных золотосодержащих месторождений Красноярского края. Сборник тезисов докладов Восьмого международного конгресса. Цветные металлы и минералы. Красноярск 2016. Стр. 464-465.
3 Belyi A.V. and Tupikina O.V. Biomining Technologies. Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes. Chapter 11. Biooxidation of Gold Ores in Russia and Kazakhstan. Editors: David Barrie Johnson, Christopher George Bryan, Michael Schlömann, Francisco Figueroa Roberto. Springer, 2023. P. 191-208.
4 A.V. Belyi, Yu.L. Gurevich. Bacterial leaching of molybdenum-containing materials. Metallurgy of nonferrous and rare metals. Proceedings of Russian-Indian Symposium. Editors: L.I. Leontiev, A.I. Kholkin, V.V. Belova. Moscow, 2002. C. 86-91.
5 Белый А.В., Пустошилов П.П, Гуревич Ю.Л., Кадочникова Г.Г., Ладыгина В.П. Бактериально-химическое выщелачивание марганцевых руд. Прикладная биохимия и микробиология. Том. 42, номер 3, 2006 г., страницы 327-331.
6 Белый А.В., Анисова Л.С., Денисов Г.В., Гладченко И.А. Бактериальное обессеривание горючих сланцев. Прикладная биохимия и микробиология. 1991. т.27, вып.2, стр.222-227.
7 Белый А.В., Грасюкова Н.А., Пустошилов П.П., Гуревич Ю.Л. Тионовые бактерии в биотехнологии обессеривания углей и очистке промстоков. Межд. конф. Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды. Тезисы докладов. 12-16 сентября 1995 г. г. Томск. т.3, с.286.
8 Белый А.В., Гуревич Ю.Л., Пустошилов П.П., Кадочникова Г.Г. Тионовые бактерии в биотехнологии очистке промышленных стоков. //Сибирский экологический журнал. 1997, 5, С.467-473.
9 Белый А.В., Денисов Г.В., Зиненко Г.К., Ковров Б.Г. Бактериальное выщелачивание коллективного медно-цинкового концентрата. Цветные металлы.1987 г. N8, стр. 25-27.
10 Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов [Текст]: В 2 кн.-М.: МГГУ, 2005.
11 Патент РФ № 2481410 Способ разделения медно-молибденовых руд/ Н.К. Алгебраистова, А.В. Развязная, Ю.Л. Гуревич, А.В. Макшанин
12 Патент РФ № 2639347. Способ флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова // Опубликовано 21.12.17. Бюллетень № 36.
13 Трубников Ю.Н., Крючков А.А. Характеристика фосфоритов и эффективность фосфоритной муки в условиях Приенисейской Сибири // Агрохимия. 2018 № 6 С. 44- 52
14 Ладыгина В.П., Гуревич Ю.Л., Ладыгин П.П. Изменчивость ассоциации микроорганизмов как фактор поддержания круговорота фосфора // Журнал проблем эволюции открытых систем. 2004. Т. 1. Вып. 6. С. 100-105.
15 Георгиевский А. Ф. Основные итоги исследований пригодности микробных технологий для обогащения отечественных и зарубежных фосфоритов //Вестник Российского университета дружбы народов. Серия инженерные исследования. 2003. N 3. С. 149-154.

# BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL OF THE KRASNOYARSK KRAI IN MINING

*Belyi A.V.[1], Algebraistova N.K.[2], Trubnikov Yu.N.[3], Ananenko E.S.[2], Prokopyev I.V.[4]*
[1]Center for Strategic Research – CSR «North-West», St. Petersburg, Russia
[2]ICM, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[3]FITC KNC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[4] Mining Institute, North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia
belyiav52@gmail.com

Biotechnology is becoming an increasingly important tool for solving various technological challenges. Biotechnology is used everywhere, from medicine and pharmaceuticals to the oil industry. In the near future, the scope of application of biotechnology will expand, creating conditions for the reorganization of entire industries, including mining and metallurgy.

The Krasnoyarsk krai is rich in metal mineral deposits and energy resources. According to the latest analytical data, the Krasnoyarsk krai is the country's producer of more than 70% of nickel, about 40% of copper, more than 35% of aluminum, more than 20% of gold, and more than 90% of platinum group metals. The largest enterprises such as Norilsk Nickel, Polyus Krasnoyarsk, Krasnoyarsk Aluminum Smelter, Achinsk Alumina Refinery, Novoangarsky dressing plant are responsible for the growth of volumes and production indicators of the region in the metallurgical sector.

Recently, the decline of rich gold-bearing deposits, namely alluvial gold deposits and lightly processed oxidized ores, has been observed in the mining industry. In this case, there is a strategic need to involve in the processing of poor native gold-bearing ores, the amount of which is 50-60% of the explored gold reserves. Under these conditions, one of the real problems of the gold mining industry is the inclusion of deposits of refractory gold-arsenic ores into the industrial operation.

Technological refractoriness of gold-bearing ores is characterized by the presence of finely disseminated gold in sulfides and the presence of detrimental impurities (arsenic, antimony, organic carbon). The efficiency of the traditional technology of processing gold concentrates - cyanidation - is reduced by these characteristics of the mineral content. Therefore, special processing methods - roasting, autoclaving and bacterial oxidation with subsequent extraction of free gold by cyanidation - are required for concentrates produced from technologically refractory gold-bearing ores.

It is known that three methods - roasting, autoclave oxidation and bio-processing - are used in the world practice of processing refractory gold concentrates. However, in the context of the aggravation of the environmental situation around the world, when developing and selecting new and effective technological processes for extracting gold from stubborn raw materials, specialists prefer biohydrometallurgical methods. According to forecasts, by 2027 the global biomining market will be worth about $3.6 billion. The average annual growth rate is more than 13.2%. The

increase in the recovery rate of metallic minerals by up to 90% is the main advantage of using biotechnology for their extraction.

An example of successful integration of biotechnology into the mining industry is the experience of the gold mining company Polyus Krasnoyarsk. Thanks to the application of the developed and continuously improved BIONORD® technology, the company has become a leader in biohydrometallurgy not only in Russia, but also abroad [1, 2, 3]. In addition to the technology of gold biorecovery, the company's specialists have developed a technology for biodegradation of rhodanides and cyanides in industrial effluents of gold recovery plants. They have also developed a technology for improving the quality of biokeks, which allows to reduce the consumption of reagents and increase gold recovery. Its experience in introducing and using biotechnology in gold metallurgy is readily transferable to similar deposits in Russia and worldwide. In addition, the process equipment and experience in isolating and adapting microorganisms can be effectively used in other promising scientific and technological developments at deposits in the Krasnoyarsk Krai, in particular, the Porozhinskoye manganese ore deposit, the Seibinskoye and Telekskoye phosphate ore deposits, the Gorevsky lead-zinc ore deposit, the Sorsky copper-molybdenum ore deposit [4].

In addition, introduction and development of biotechnology in mining can solve problems of use of tailings pond and dump, occupying large areas and being one of main factors of disturbance of soil. At present, the area of this type of land in the Krasnoyarsk region is 17.4 thousand hectares. Its rehabilitation is an important task for the region and the enterprises operating on its territory within the framework of the ESG agenda in general and the regional project «Clean Land» in particular. Their restoration is an important task facing the region and companies operating on its territory, within the framework of the ESG agenda in general and the regional project «Clean Country» in particular. In this context, biotechnologies can be successfully used in two directions: for extraction of residual useful elements from tailings and dumps, as well as for direct remediation of contaminated areas and restoration of disturbed lands. Biotechnology is not only environmentally friendly (minimal negative effects on environment and human health), but also has lower running costs than alternative technologies because of its simple equipment.

Despite the many advantages of biotechnologies, they currently occupy an extremely small share of the market due to two interrelated reasons: the lack of motivated research interest and the relatively high cost of investment in technological development. Meanwhile, the need to develop new technologies in Russia requires the development and implementation of fundamentally new technological solutions in mining biochemistry with their subsequent transfer to industry against the background of limited access to foreign technologies and the gradual depletion of rich ores. To meet this challenge, it is necessary to ensure the development of proprietary biotechnological solutions with subsequent scaling up in the above-mentioned areas for the extraction of metals from refractory ores, tailings and dumps, as well as for the remediation of contaminated areas in the Far North.

Several promising scientific-technical directions of biotechnology development in Krasnoyarsk mining were selected:

## I. Biotechnology for Mining and Metallurgy

1. Bioleaching of non-ferrous and precious metals from ores, concentrates and tailings (Olimpiada deposit, Razdolinskoye deposit, Veduginskoye deposit).
2. Selective separation of polymetallic ores and concentrates (Gorevskoye deposit).
3. Degradation of surfactant films for preparation of bulk concentrates for selective flotation.
4. Concentrate quality improvement (lead concentrates dezincification, zinc concentrates deleading, molybdenum concentrates deprocessing).
5. Quality improvement of manganese concentrates and ores (Porozhinskoye and Usinskoye deposits).
6. Quality improvement of phosphate concentrates from phosphate rock of Seibinskoye and Telekskoye deposits.
7. Biosorption and concentration of metals from mining waste water.

## II. Biotechnology for the Coal, Oil and Gas Industries

1. Hard coal desulphurization.
2. Lignite bioprocessing.
3. Coal ash rare earth recovery.
4. Rare earths recovery from Achinsk alumina refinery waste dumps.
5. Coal mine methane reduction.
6. Reservoir oil recovery improvement.

## III. Ecological Biotechnology

1. Industrial wastewater bioremediation.
2. Gas emission bioremediation.
3. Fuel and oil spill remediation.
4. Tailings and ore dumps bio- and phyto-remediation.

## IV. Research on the diversity of micro-organisms in mining and processing plants for identification of their properties and use in mining biotechnology.

## V. Developing and synthesizing flotation reagents based on microbial metabolites.

In connection with the improvement of production efficiency and environmental protection of the Russian mining industry, the development of the above research areas and human competencies in this field is an urgent task. The use of biotechnology in the mining industry can solve the problems of selective separation of gold-antimony and lead-zinc concentrates, as well as increase the concentration of available phosphorus in phosphate rock from local deposits. This will improve the technological performance of processing and minimize the consequences of their mutual negative impact on the ecology of the region. Potential customers and consumers of industrial biotechnology developments are the largest mining enterprises of the Krasnoyarsk region: Polyus, Norilsk Nickel, Novoangarsky GOK, Sorsk Molybdenum Combine, Vasilievsky Mine, Achinsk Alumina Plant, Vankorneft, SUEK, etc.

The Krasnoyarsk Krai will become a national leader in the field of biogeochemical research in general and in solving the problems of processing refractory gold-bearing ores in particular, due to the establishment of a national bio-resource center for solving the problems of the mining industry in the Krasnoyarsk Krai. The transfer of biotechnology to industry will increase the profitability of the regional resource base, expand production and create new jobs (from 100 new jobs to service a production line for the processing of waste dumps). Several thousand jobs can

be created for biotechnologists and hybrid specialists combining engineering and technological skills with biotechnological skills, taking into account the number of companies involved in mining in the Krasnoyarsk Krai. The successful application of new technological solutions in mining metallurgy will also ensure the achievement of the goals of zero-waste production, which will solve the problem of industrial dumps and disturbed areas, and create conditions for achieving the goals of regional environmental projects, such as the «Clean Country» project.

There is already a good scientific background in the above-mentioned areas in the universities and institutes of Krasnoyarsk region (ICM, KSC SB RAS). Specialists of the Institute of Biophysics of SB RAS have found out that bacterial-chemical leaching of manganese ores allows to save 21.4-25% of sulfuric acid, to increase the extraction of Mn by 22.8-35.7%, and to reduce the time of the process [4]. Thus, it is possible to reduce the costs of the process through an integrated approach to the processed raw materials by introducing biotechnological processes into the scheme of processing manganese ores with associated valuable components.

A group of scientists from the Institute of Biophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences has also obtained a strain of T. ferrooxidans that is adapted to the leaching of molybdenum. This strain of T. ferrooxidans is used for oxidation of sulfides contained in molybdenum-containing raw materials (over 60% of sulfide mineral impurities, mainly pyrite, are removed during 120 hours of oxidation). As a result of oxidation, the concentration of molybdenum in the bacterial leach cake increases more than 3-fold. This greatly facilitates and accelerates the subsequent production of molybdenum [5].

Furthermore, studies on biochemical desulfurization of steam and coking coals and oil shale were conducted in order to prevent environmental pollution with sulfur oxides and to reduce the sulfur content in smelted pig iron. Coals and oil shales with pyrite sulfur content of 3.0-1.8% were used in the experiment. Acidithiobacillus ferrooxidans bacterial culture was used. According to the results of the study it was found out that the thione bacteria are able to extract from 70 to 90% of the pyrite sulfur in 20 hours according to the scheme of the two-stage bacterial-chemical method of desulfurization of coal [6, 7].

The specialists have also developed a biocoagulant based on trivalent iron that is superior to its chemically synthesized analog: at the same rate of precipitating impurities in domestic and industrial wastewater, the biocoagulant consumes three times less than its chemical analog [7, 8].

In addition, the possibility of selective extraction of zinc and copper was demonstrated by studying the mechanism of bacterial action on copper-zinc concentrate. The high rate of bacterial-chemical leaching of copper-zinc concentrate is achieved by the simultaneous initiation of the direct mechanism of action of cells on the solid phase of sulfides and the indirect mechanism of action of free cells. For this purpose, in the initial stage of the process, 3.4-3.8 g/l of crude biomass of iron bacteria is introduced into the reactor, which adsorbs on the surface of sulfide particles of the concentrate and accelerates the direct mechanism. The indirect oxidation mechanism is strongly initiated by the additional introduction of iron in the concentration of 5 g/l and biomass in the concentration of 2 g/l [9].

A team of scientists from I.C.M.'s Department of Ore Processing demonstrated that using microbial techniques for removing collector films from sulfide surfaces is a promising and undoubtedly revolutionary development. Biodegradation offers high separation efficiency of bulk concentrates by removing most of the collector from the mineral surface and promises dramatic reductions in capital costs and emissions. It is proposed to use a bacterial culture of P. japonica to desorb xanthogenate from the surface of bulk sulphides and to reduce the residual concentration of diesel fuel - a consortium of O. anthropi and P. aeruginosa JCM 5962 [11, 12]. The research shows that the bacteria Ochrobactrum anthropi and Pseudomonas aeruginosa JCM 5962 produce biosurfactants that promote the solubilization and absorption of diesel fuel hydrocarbons, and the culture of Pseudomonas japonica reduces the concentration of xanthogenate on the surface of minerals, which leads to their hydrophilization.

A technology for the production of phosphate fertilizers from phosphorite from the phosphorite deposits of the Krasnoyarsk Territory (Seibinskoye, Oblajanskoye and Telekskoye) is being developed by the specialists of the Laboratory of Space Systems and Technologies of the FITC KNC SB RAS. The use of local phosphorite as a fertilizer requires enrichment, since the phosphate meal produced on the basis of local phosphorite is effective only in a limited range of soil and agrochemical conditions due to the low content of phosphorus pentoxide in local phosphorite [13]. Microbial technologies make it possible to reduce the amount of associated harmful elements - uranium, strontium, cadmium, etc., in addition to increasing the amount of phosphorus available to plants [14-15].

The transfer of biotechnology to industry will increase the profitability of the regional resource base of the entire Yenisei Siberia, thus increasing the profitability of mining companies and stimulating the growth of investment in social and infrastructure projects not only in the Krasnoyarsk region, but also in the eastern regions of Russia.

## Conclusions:

1. The main directions of biotechnological potential in Krasnoyarsk Krai are described: biotechnology for mining and metallurgical industry, biotechnology for coal and oil and gas industry, environmental biotechnology, research of microorganism's diversity in mining and processing plants for identification of their properties and use in mining biotechnology, development and synthesis of flotation reagents on the basis of metabolic products of microorganisms.
2. The Krasnoyarsk Krai has rich experience in biohydrometallurgy of gold, which can be easily transferred to similar deposits in Russia and abroad.
3. The developed technologies and equipment of biohydrometallurgical production, experience in isolation and adaptation of microorganisms can be used in other promising scientific and technological biodevelopment on deposits of polymetallic, manganese, phosphorus bearing ores of the Krasnoyarsk Krai.
4. The problems of desulfurization of hard coal, bioprocessing of lignite, extraction of rare earth elements

from coal ash, extraction of rare earth elements from the waste dumps of the Achinsk alumina refinery, reduction of methane content in coal mines, enhanced oil recovery will be solved by the development of biotechnology for the coal and oil and gas industries of the Krasnoyarsk Krai.

5. Biotechnology can be used to solve a number of environmental pollution problems: bio-purification of industrial waste water and gas emissions, elimination of fuel and oil leaks, bio- and phyto-remediation of tailings and ore deposits.
6. In order to identify their characteristics and use them in mining biotechnology, it is necessary to intensify research on determining the diversity of microorganisms in mining and processing plants.
7. Specialists of the universities of Krasnoyarsk Krai already have results in these areas, but the results of these studies are not commercialized. The system of «scaling» of scientific biotechnological developments for industrial production and other elements of bio-economy necessary for transformation of scientific knowledge into commercial products is completely lacking in the region. To intensify biotechnological work in this direction it is necessary to

- Creation of a National Center of Bioresources for Mining in Krasnoyarsk Krai based on ICM SFU and FIC KSC SB RAS, which will allow the region to become a national leader in researching problems of mining biochemistry and processing of refractory ores;
- Developing education in the field of biogeotechnologies by creating new educational programs according to personnel needs, creating an advanced scientific and technological base in institutes.

## References


1 V.K. Sovmen, V.N. Guskov, A.V. White et al. Processing of gold–bearing ores using bacterial oxidation in the conditions of the Far North, Novosibirsk Nauka, 2007 - 144 p.

2 Bely A.V., Drozdov S.V. Prospects for the development of biotechnology for processing industrial products of enrichment of persistent sulfide gold-bearing deposits of the Krasnoyarsk Territory. Collection of abstracts of the Eighth International Congress. Non-ferrous metals and minerals. Krasnoyarsk 2016. Pp. 464-465.

3 Belyi A.V. and Tupikina O.V. Biomining Technologies. Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes. Chapter 11. Biooxidation of Gold Ores in Russia and Kazakhstan. Editors: David Barrie Johnson, Christopher George Bryan, Michael Schlömann, Francisco Figueroa Roberto. Springer, 2023. P. 191-208.

4 A.V. Belyi, Yu.L. Gurevich. Bacterial leaching of molybdenum-containing materials. Metallurgy of nonferrous and rare metals. Proceedings of Russian-Indian Symposium. Editors: L.I. Leontiev, A.I. Kholkin, V.V. Belova. Moscow, 2002. C. 86-91.

5 Bely A.V., Pustoshilov P.P., Gurevich Yu.L., Kadochnikova G.G., Ladygina V.P. Bacterial and chemical leaching of manganese ores. Applied biochemistry and microbiology. Volume 42, number 3, 2006, pages 327-331.

6 Bely A.V., Anisova L.S., Denisov G.V., Gladchenko I.A. Bacterial desulfurization of oil shale. Applied biochemistry and microbiology. 1991. vol.27, issue 2, pp.222-227.

7 Bely A.V., Grasyukova N.A., Pustoshilov P.P., Gurevich Yu.L. Thionic bacteria in the biotechnology of desulfurization of coals and purification of industrial effluents. Inter. conf. Fundamental and applied problems of environmental protection. Abstracts of reports. September 12-16, 1995, Tomsk. vol.3, p.286.

8 Bely A.V., Gurevich Yu.L., Pustoshilov P.P., Kadochnikova G.G. Thion bacteria in biotechnology treatment of industrial wastewater. //Siberian Ecological Journal. 1997, 5, pp.467-473.

9 Bely A.V., Denisov G.V., Zinenko G.K., Kovrov B.G. Bacterial leaching of a collective copper-zinc concentrate. Non-ferrous metals.1987 N8, pp. 25-27.

10 Abramov A.A. Technology of processing and enrichment of non-ferrous metal ores [Text]: In 2 books-Moscow: MGSU, 2005.

11 RF Patent No. 2481410 Method of separation of copper-molybdenum ores/ N.K. Algebraistova, A.V. Swashbuckling, Y.L. Gurevich, A.V. Makshanin
12 RF Patent No. 2639347. Method of flotation enrichment of sulfide lead-zinc ores / N.K. Algebraistova, I.V. Prokopyev, Y.L. Gurevich, M.I. Teremova // Published on 21.12.17. Bulletin No. 36.
13 Trubnikov Yu.N., Kryuchkov A.A. Characteristics of phosphorites and the effectiveness of phosphorite flour in conditions of Yenisei Siberia // Agrochemistry. 2018 No. 6 p. 44- 52
14 Ladygina V.P., Gurevich Yu.L., Ladygin P.P. Variability of the association of microorganisms as a factor in maintaining the phosphorus cycle // Journal of problems of evolution of open systems. 2004. Vol. 1. Issue 6. Pp. 100-105.
15 Georgievsky A. F. The main results of studies on the suitability of microbial technologies for the enrichment of domestic and foreign phosphorites //Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Engineering research series. 2003. N 3. Pp. 149-154.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.31-46

# ВАРИАТИВНОСТЬ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РУД ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Стародубцева А.А., Савушкина С.И., Снежко В.А., Рукосуев А.В., Озерский М.А.*
ПАО «Полюс Красноярск», г. Красноярск, Россия
SavushkinaSI@polyus.com

## Введение

Одной из главных задач действующего производства является улучшение экономических показателей предприятия в условиях вовлечения в переработку первичных руд глубоких горизонтов Олимпиадинского месторождения, характеризующихся сложностью вещественного состава и вариативностью основных критериев технологических свойств руд.

Олимпиадинское месторождение, расположенное в пределах Верхне-Енашиминского рудного узла Енисейского Кряжа, представлено четырьмя рудными телами, характеризующимися вариативностью минерального состава при среднем содержании золота около 4 г/т. Западный участок месторождения представлен тремя рудными телами, участок Восточный - наиболее продуктивным по запасам рудным телом.

На ранних стадиях эксплуатации на месторождении выделены 2 природных технологических типа руды: окисленная, выработанная к настоящему времени, и первичная сульфидная, составляющая 90% запасов месторождения, вскрытого карьером на глубину до 700м.

Высокая степень изменчивости минерального состава первичных руд Олимпиадинского месторождения, влияющая на качество перерабатываемого сырья и его технологические свойства, диктует необходимость оперативного контроля содержаний минералов и их соотношений, как одного из основных технологически значимых параметров и показателей для процесса управления качеством руды. Сложный и изменчивый вещественный состав первичных руд Олимпиадинского месторождения требует информационно-аналитической системы поддержки принятия решений по управлению качеством руд.

## Материалы и методы исследований

Исследования минерального состава исходной руды, как одного из основных технологически значимых параметров, осуществляются на базе количественного рентгенофазового анализа (далее КРФА), внедренного в практику работ АО «Полюс Красноярск».

Количественное определение содержаний минералов посредством метода XRD выполняется на базе дифрактометра D2 PHASER (Bruker) при излучении CoKa, монохроматор, шаг 0,01 по 2 θ, с использованием базовых программ обработки рентгенограмм EVA, TOPAS и ИПС, рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 (15819 стандартов) для идентификации фаз, и бесстандартного КРФА по мультирефлексному методу «корундовых чисел» [1,2].

Рентгенофазовый контроль минерального состава золотосодержащих сульфидных руд осуществляется с синхронизацией данных КРФА и химиче-

**Таблица 1 – Вариативность минерального состава пород Олимпиадинского месторождения, уч. Восточный**

| № п/п | Группа пород | Сод. Au, г/т | Содержания, масс. % (округленные значения) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Нерудные минералы | | | | | | | Сульфиды | | | | Сумма сульфидов | Сумма нерудных | Итого |
| | | | Кварц | Карбонаты | Слюды | Хлорит | Акцессории* | Альбит | Углеродистое вещество | Арсенопирит | Пирит | Пирротин | Минералы Sb | | | |
| Преимущественно кварцевые переменного состава | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Полевошпат-слюдисто-кварцевые (кварцитовидные)** | <0,2 | 33-38 | 0,4-1 | 22-25 | 5-7 | 2-4 | 21-28 | 0,1 | < 0,1 | 0 | 0,3-0,4 | 0 | 0,3-0,4 | 99,5 | 100 |
| | Слюдисто-кварцевые углеродистые** | <0,2 | 34-50 | 3-11 | 25-31 | 5-2 | 2-3 | 6-16 | 1-3 | < 0,1 | 1 | 2-6 | 0 | 3-7 | 93-96 | 100 |
| | Карбонатно-слюдисто-кварцевые высокоуглеродистые** | <0,2 | 29-30 | 21-24 | 21-24 | 1-2 | 1-2 | 9-10 | 6 | < 0,1 | 1-4 | 2-3 | 0 | 4-6 | 94-96 | 100 |
| Преимущественно слюдистые переменного состава | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Кварцево-слюдистые** | <0,2 | 33-39 | 1-3 | 24-49 | 2-7 | 2-5 | 5-14 | 0-2 | < 0,1 | 0-0,7 | 0,2-4 | 0 | 0,2-5 | 95-100 | 100 |
| | Преимущественно слюдистые | <0,2 | 28 | 13 | 34 | 2 | 2 | 10 | 3 | < 0,1 | 1 | 7 | 0 | 8 | 92 | 100 |
| Преимущественно карбонатные | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Преимущественно карбонатные | <0,2 | 29-31 | 35-62 | 7-19 | 1-2 | 0-1 | 1-3 | 4-5 | < 0,1 | 1-3 | 1 | 0 | 1-4 | 96-98 | 100 |
| | Δ | <0,2 | 28-50 | 1-62 | 7-49 | 1-7 | 0-5 | 1-28 | 0,1-6 | < 0,1 | 0-4 | 0,2-6 | 0 | 0,3-8 | 93-100 | 100 |

* Примечание: минералы титана, гранаты, пироксены.

** в единичных пробах метасоматитов встречаются гипс (≤2%) и гематит (≤ 0,5%)

**Таблица 2 – Вариативность минерального состава пород Олимпиадинского месторождения, уч. Западный**

| № п/п | Группа пород | Сод. Au, г/т | Содержания, масс. % (округленные значения) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Нерудные минералы | | | | | | | Сульфиды | | | | | | | |
| | | | Кварц | Карбонаты | Слюды | Хлорит | Акцессории* | Альбит | Углеродистое вещество | Арсенопирит | Пирит | Пирротин | Минералы Sb | Сумма сульфидов | Сумма нерудных | Итого |
| 1. Преимущественно кварцевые переменного состава | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.1 | Высоко-кварцевые | <0,2 - 7 | 42-69 | 7-20 | 8 - 20 | 0-4 | 0-6 | 3-9 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-6 | 0,1 - 0,3 | 1-9 | 91-99 | 100 |
| 1.2 | Слюдисто-кварцевые | 0,2 -7 | 32-57 | 0-13 | 21-33 | 0-21 | 0-12 | 2-18 | 0-2 | 0-2 | 0-1 | 0-5 | 0,1 - 0,4 | 0,2-6 | 94-100 | 100 |
| 1.3 | Карбонатно-слюдисто-кварцевые | <0,2-4 | 26-47 | 13-38 | 18-32 | 0-18 | 1-6 | 1-11 | 0-1 | 0-3 | 0-1 | 0-4 | 0-0,7 | 0,3-8 | 92-100 | 100 |
| 1.4 | Слюдисто-карбонатно-кварцевые | <0,2-6 | 31-53 | 23-41 | 11-20 | 2-11 | 0-9 | 0-10 | 0-1 | 0-1 | 0-0,5 | 0-5 | 0,1-0,6 | 0,5-5 | 95-100 | 100 |
| 2. Преимущественно слюдистые | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Кварцево-слюдистые | <0,2 -2 | 34-47 | 0-4 | 36-49 | 1-8 | 1-7 | 2-11 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-6 | 0,1 - 0,2 | 1-7 | 93-99 | 100 |
| 3. Преимущественно карбонатные | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Слюдисто-кварц-карбонатные | <0,2-11 | 3-32 | 31-69 | 1-17 | 1-11 | 0-4 | 1-41 | 0-1 | 0-0,3 | 0 | 0-0,3 | 0,1-1,4 | 0,4-2 | 98-100 | 100 |
| | Δ | <0,2 - 11 | 3 - 69 | 0-69 | 1-49 | 0-21 | 0-12 | 0 - 41 | 0-2 | 0-3 | 0-1 | 0-6 | 0 - 1,4 | 0,2-9 | 91-100 | 100 |

* Примечание: акцессории - минералы титана, гранаты, пироксены

ского анализа как на кусковом материале руды текущей добычи, так и на материале будущих периодов переработки сырья, представленном керном буровых скважин глубоких горизонтов Олимпиадинского месторождения. Результаты количественного определения полного минерального состава пород и руд различных участков и уровней глубин Олимпиадинского месторождения на материале выборки 110 проб представлены в таблицах 1 и 2.

## Результаты исследований

Результаты исследований свидетельствуют о вариативности минерального состава перерабатываемого сырья с преобладанием разновидностей переменного кварцевого, слюдистого, либо карбонатного состава в соответствии с главными породообразующими минералами Олимпиадинского месторождения. Входящие в состав руд подчиненные минералы хлорит, полевые шпаты, углеродистое вещество, а также акцессорные минералы - гранаты (альмандин), турмалин, пироксены, рутил, ильменит и сульфиды распределены неравномерно.

В пределах каждого из участков месторождения выделяются метасоматиты переменного состава с преобладанием кварца, слюд или карбонатов.

Минеральный состав выборки рядовой руды участка Восточный характеризуется содержанием золота <0,2 г/т, сульфидов 0,3-8% при преобладании пирита (1-4%) и пирротина 0-7%) при минимуме арсенопирита (<0,1%) (таблица 1).

Среди кварцевых пород участка выделяются разности:

- полевошпат-слюдисто-кварцевые (кварцитовидные) малосульфидные с содержанием кварца 33-38%, слюд 22-25%, хлорита 5 - 7 %, альбита 21-28%;
- углеродистые слюдисто-кварцевые с содержанием кварца 34-50%, слюд 25 - 31 %, хлорита 2-5%, сульфидов 3-7%;
- карбонатно-слюдисто-кварцевые высокоуглеродистые с содержанием кварца 29-30%, карбонатов 21-24%, слюд 21-24%, углеродистого вещества 6%, сульфидов 4-6%. В пределах слюдистых метасоматитов выделяются:
- кварцево-слюдистые с содержанием слюд 24-49%, хлорита 2-7%, кварца 33-39%, сульфидов до 5%;
- слюдистые с содержанием слюд 34%, кварца 28%, сульфидов 8%.

Породы преимущественно карбонатного состава характеризуются содержанием карбонатов 35-62%, кварца 29-31%, слюд 7-19%, сульфидов 1-4%.

Сульфидная составляющая руд Восточного участка представлена пирротином в пределах 0 - 7%, в меньшей степени - пиритом 1- 4% при минимуме арсенопирита - <0,1%.

Богатые сурьмянистые руды участка Западный характеризуются содержанием золота <0,2-11 г/т, сульфидов 0,2 - 9%, из них минералы сурьмы -0,1 - 1,4%, в том числе: антимонит <0,1 - 0,5%, бертьерит 0 - 0,9%, сурьма металлическая 0 - 0,7%. Содержание пирротина варьирует в пределах 0-6%, арсенопирита 0 - 3%, пирита 0 - 1% (таблица 2).

Среди кварцевых руд выделяются следующие разности:

- высококварцевые: кварц 42 – 69 %, сульфидов 1 – 9 %, золота < 0,2 – 7 г/т;
- слюдисто-кварцевые: кварц 32– 57%, слюды 21 – 33%, хлорит 21 – 51 %, сульфиды 0,2 – 6%, золото < 0,2 – 7 г/т;
- карбонатно-слюдисто-кварцевые: кварц 26 – 47 %, слюды 18 – 32 %,

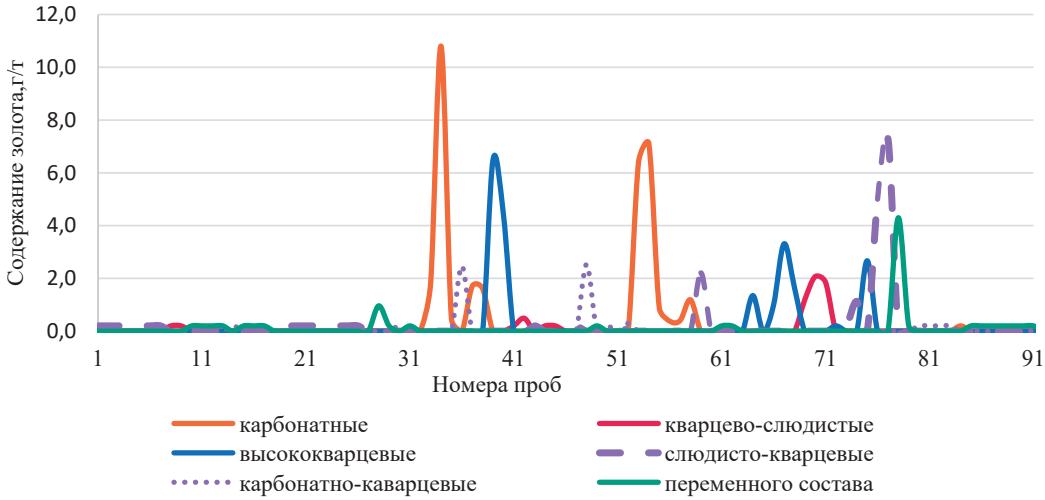



Рисунок 1 - Содержания золота в литологических разностях вмещающих пород

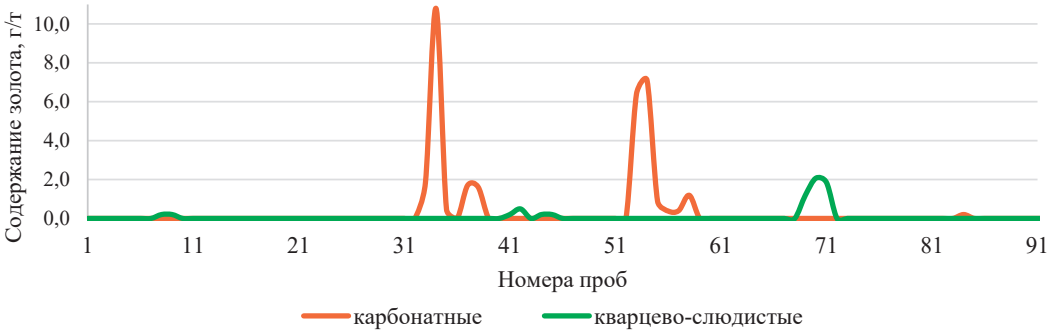



Рисунок 2 - Содержание золота в породах карбонатного и кварцево-слюдистого состава

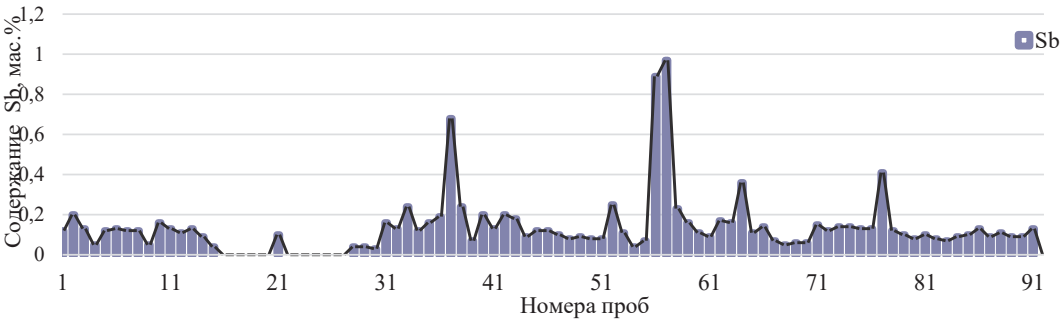



Рисунок 3 - Уровни минералов сурьмы в литологических разностях пород

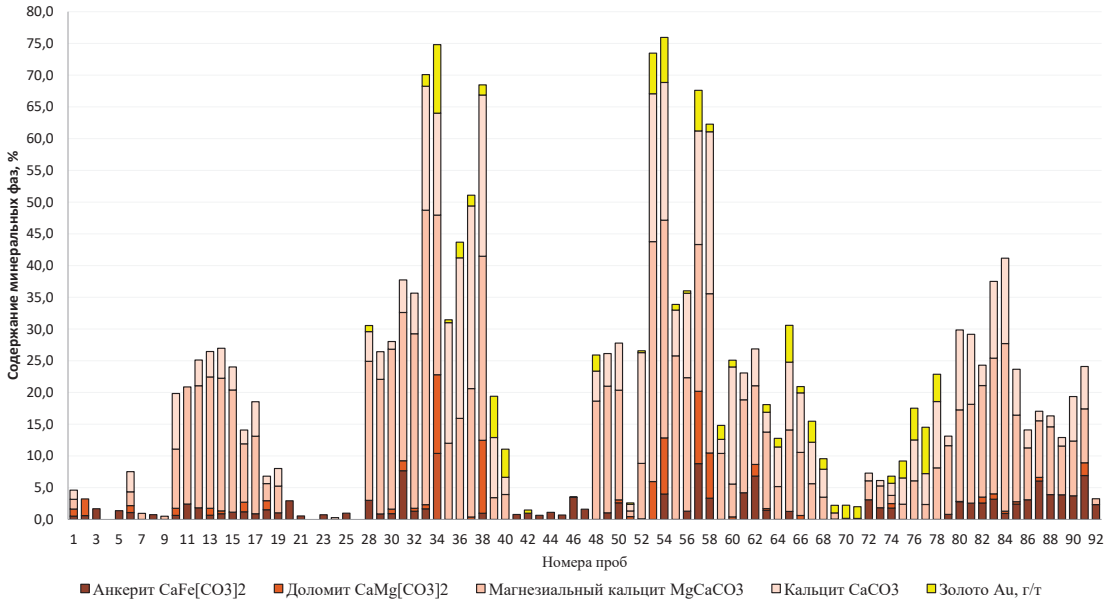



Рисунок 4 - Соотношения содержаний карбонатных минералов и золота в рудах Западного участка Олимпиадинского месторождения

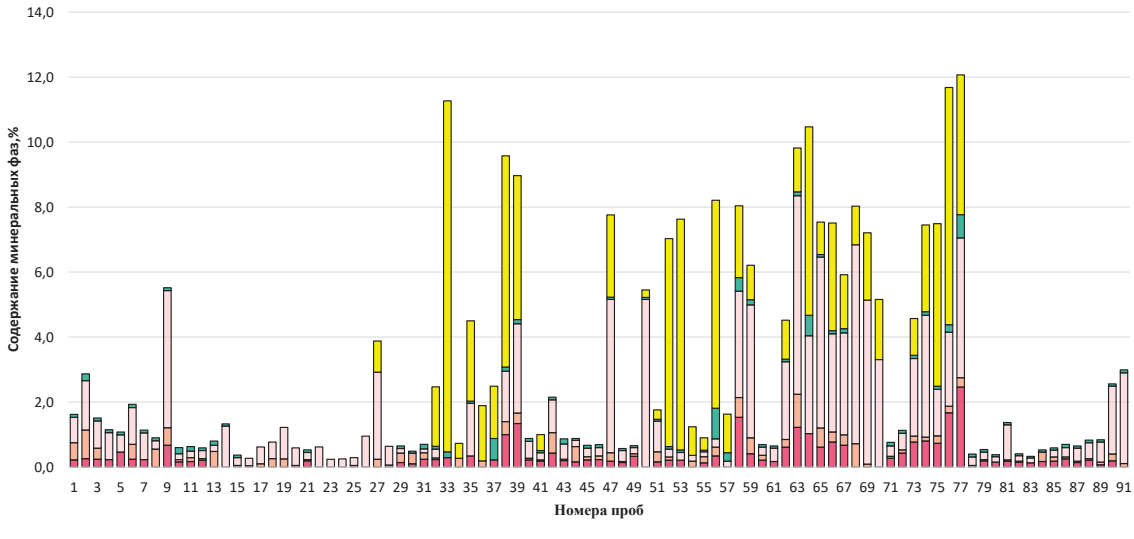



Рисунок 5 - Соотношения содержаний железосодержащих сульфидов и золота в рудах Западного участка Олимпиадинского месторождения

хлорит до 18 %, карбонаты 13 – 38 %, сульфиды 0,3 – 8%, золото < 0,2 – 4 г/т;

- слюдисто-карбонатно-кварцевые: кварц 31 - 53%, карбонаты 23 - 41%, слюды 11 - 20%, хлорит 2 - 11%, сульфиды 0,5 - 5%, золото <0,2 - 6г/т.

Слюдистые руды характеризуются содержанием слюд (преимущественно мусковита) 36–49%, ассоциируемых с хлоритом (до 8%), кварца 34–47%, сульфидов 0,5 – 5%, золота < 0,2 –2 г/т.

Богатые карбонатные руды характеризуются содержанием карбонатов 31–69%, кварца 3 – 32%, слюд и хлорита 1 – 28%, сульфидов 0,4 – 2%, золота < 0,2 – 11 г/т.

Содержание золота в природных типах руд Западного участка при неравномерном распределении варьирует в широких пределах от <0,2 г/т до 11г/т в карбонатных рудах, до 7г/т - в кварцевых (рисунок 1), до 2г/т - в кварцево-слюдистых (рисунок 2).

Прослеживается корреляция золота с карбонатами и минералами сурьмы (рисунки 2 и 3). В рудах преимущественно кварцевого состава отмечается корреляция с арсенопиритом.

Карбонатная составляющая в рудах Западного участка Олимпиадинского месторождения представлена кальцитом (до 29%), магнезиальным кальцитом (до 46%), в меньшей степени - доломитом и анкеритом (по 0 – 12%). Рисунок 4 демонстрирует соотношения содержаний карбонатных минералов и золота, свидетельствуя о преимущественной связи золота с кальцитом и его магнезиальной разностью (рисунок 4).

Сульфиды в рудах Западного участка представлены пирротином (0-6%), арсенопиритом (0 - 3%), пиритом <1%, минералами сурьмы 0,1 - 1,4%, в том числе антимонит <0,1 - 0,5%, бертьерит 0 - 0,9%, сурьма металлическая 0 - 0,7%.

Литологические разновидности руд характеризуются вариативностью сульфидных ассоциаций при преобладании пирротина:

- для кварцевых руд характерны арсенопирит-пирротиновая и пирит-арсенопирит-пирротиновая ассоциации;
- в карбонатных разностях развита сурьмянистая минерализация с примесью арсенопирита и пирротина,
- высокослюдистые разности характеризуются резким преобладанием пирротина над арсенопиритом и пиритом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в целом руды Олимпиадинского месторождения характеризуются анизотропностью минерального состава при высокой вариативности содержаний породо- и рудообразующих минералов.

Одним из технологически значимых параметров руд Олимпиадинского месторождения является содержание сульфидов и соотношение железосодержащих минералов пирит/пирротин, обуславливающее эффективность технологического процесса биоокисления концентратов.

Связь золота с железосодержащими сульфидами в рудах Западного участка Олимпиадинского месторождения показана на рисунке 5.

Определение минерального состава руды, включая содержания сульфидных минералов, обеспечивает эффективность процесса управления качеством руды, подаваемой в переработку.

## Выводы

Вещественный состав руд является базовой основой для оценки технологических свойств руд, планирования ведения геолого-эксплуатационных работ и проектирования технологических процессов.

Руды Олимпиадинского месторождения, представленные метасоматитами переменного слюдисто-карбонатно-кварцевого и кварц-карбонатного состава и их углеродистыми разностями, характеризуются высокой вариативностью содержаний золота, породообразующих и сульфидных минералов (округленные значения): кварца 3 – 70%, карбонатов 0 – 70%, слюд 1 – 50%, хлорита 0 – 12%, полевых шпатов 0-40%, акцессорных минералов (гранаты, рутил) 0 – 15%, сульфидов 0 – 9%, золота <0,2 – 11 г/т.

Изучение минерального состава руд текущей добычи Олимпиадинского ГОК осуществляется участком КРФА ОГОК с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker AXS D8 ENDEAVOR, с применением автоматизированной методики КРФА руд Олимпиадинского месторождения на базе программно-методического комплекса (ПМК), включающего в себя метод кластерной фазовой идентификации (ФИ) и метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Это в совокупности обеспечивает высокую достоверность и экспрессность в определении минералогических данных. Производительность участка в среднем составляет 2,5 тыс. проб в месяц.

Данные о минеральном составе, полученные на базе КРФА, являются информационной основой для моделирования рудного тела Олимпиадинского месторождения с целью управления качеством руд на стадии эксплуатационно-разведочных работ. Оперативный контроль минерального состава руды, включая содержания сульфидных минералов, позволяет прогнозировать соотношение пирит/пирротин и эффективность процесса биоокисления флотоконцентратов.

Изучение минерального состава руд на стадии эксплуатационно-разведочных работ на базе метода КРФА обеспечивает эффективность процесса управления качеством руд текущей добычи. Исследования руд глубоких горизонтов будущих периодов добычи обуславливают эффективное планирование горных работ в контуре рудного тела и показателей технологических процессов.

## Список литературы


1 Якимов И.С., Кирик С.Д., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Бабкина Т.А., Савушкина С.И. Методический подход к разработке стандартных образцов технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик // Стандартные образцы. 2015. №1.

2 Якимов И.С., Андрющенко Е.С., Безрукова О.Е., Дубинин П.С., Залога А.Н., Кирик С.Д., Самойло А.С., Рукосуев А.В., Савушкина С.И. Рентгенофазовый контроль минерального состава золотосодержащих сульфидных руд Олимпиадинского месторождения // Труды X конгресса ЦММ. - Красноярск, 2018.

# VARIABILITY OF ORE MINERALOGY AT THE OLIMPIADA DEPOSIT

*Starodubtseva A.A., Savushkina S.I., Snezhko V.A., Rukosuev A.V., Ozerskiy M.A.*
Polyus Krasnoyarsk JSC, Krasnoyarsk, Russia
SavushkinaSI@polyus.com

## Abstract

One of the main tasks of the current production is to improve the economic performance of the operations when processing the ores mined at deep levels.

Primary ores of the Olimpiada deposit are characterized by the complexity of the material composition and the variability of the main criteria of technological properties. A high variability in mineral composition of primary ores affects the quality of raw materials and their technological properties.

This requires operational control of mineral contents and their ratios. The mineral composition of ores of the Olimpiada deposit is studied by X-ray diffraction (XRD).

## Introduction

One of the main tasks of the current production is to improve the economic performance of the operations when processing primary ores mined at deep levels. Primary ores of the Olimpiada deposit are characterized by the complexity of the material composition and the variability of the main criteria for metallurgical properties of ore.

The Olimpiada deposit is located within the Verkhne-Yenashimsky ore cluster of the Yenisei mountain ridge. The mineralization is represented by four ore bodies of variable mineralogy with an average gold grade being 4 g/t. The Zapadny (West) area of the deposit contains three ore bodies, and the Vostochny (East) area contains one ore body, which is the richest in ore reserves.

Early stages of the deposit operation revealed two natural metallurgical types of ore: currently depleted oxidized ore and primary sulphide ore comprising 90% of the deposit reserves being mined by a 700 m deep open pit.

High variability of primary ores mineralogy at Olimpiada impacts the quality of the material to be processed and its metallurgical properties and drives the need for prompt control over minerals content and their ratio as one of the key process parameters and indicators for ore quality control. A complex and variable material composition of Olimpiada primary ores imposes the requirement to use the information and analysis system when justifying the decisions made as part of the ore quality control.

## Materials and Methods

Quantitative X-ray Diffraction Analysis (QXRD) is used to study feed ore mineralogy as one of the key process parameters. This method has been introduced to the operating practice at Polyus Krasnoyarsk.

Quantitative XRD analysis for estimation of mineral content is performed on a diffractometer D2 PHASER (Bruker) using CuKα radiation, monochromator with a 0.01° step in the 2θ range. XRD patterns are processed using EVA, TOPAS software package and the Information Retrieval System of X-ray Diffraction Analysis. A powder diffraction file (PDF-2) database containing 15,819 reference minerals is employed for mineral identification along with the QXRD without any reference minerals, which is based on the reference intensity ratio (RIR) method [1,2].

**Table 1 – Variability of ore mineralogy at the Olimpiada deposit, the Vostochny area**

| No | Group of rocks | Grade Au, g/t | Content, wt% (rounded values) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Non-ore minerals | | | | | | | Sulphides | | | | Total sulphides | Total non-ore minerals | Grand total |
| | | | Quartz | Carbonates | Mica | Chlorite | Accessory minerals* | Albite | Carbonaceous matter | Arsenopyrite | Pyrite | Pyrrhotite | Sb minerals | | | |
| | Dominating quartziferous of a variable composition | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Feldspar-mica-quartz (quartzy)** | <0.2 | 33-38 | 0.4-1 | 22-25 | 5-7 | 2-4 | 21-28 | 0.1 | < 0.1 | 0 | 0.3-0.4 | 0 | 0.3-0.4 | 99.5 | 100 |
| | Mica-quartz-carboniferous** | <0.2 | 34-50 | 3-11 | 25-31 | 5-2 | 2-3 | 6-16 | 1-3 | < 0.1 | 1 | 2-6 | 0 | 3-7 | 93-96 | 100 |
| | Carbonate-mica-quartz highly carboniferous** | <0.2 | 29-30 | 21-24 | 21-24 | 1-2 | 1-2 | 9-10 | 6 | < 0.1 | 1-4 | 2-3 | 0 | 4-6 | 94-96 | 100 |
| | Dominating micaceous of a variable composition | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Quartz-micaceous** | <0.2 | 33-39 | 1-3 | 24-49 | 2-7 | 2-5 | 5-14 | 0-2 | < 0.1 | 0-0.7 | 0.2-4 | 0 | 0.2-5 | 95-100 | 100 |
| | Dominating micaceous | <0.2 | 28 | 13 | 34 | 2 | 2 | 10 | 3 | < 0.1 | 1 | 7 | 0 | 8 | 92 | 100 |
| | Dominating carbonaceous | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Dominating carbonate | <0.2 | 29-31 | 35-62 | 7-19 | 1-2 | 0-1 | 1-3 | 4-5 | < 0.1 | 1-3 | 1 | 0 | 1-4 | 96-98 | 100 |
| | Δ | <0.2 | 28-50 | 1-62 | 7-49 | 1-7 | 0-5 | 1-28 | 0.1-6 | < 0.1 | 0-4 | 0.2-6 | 0 | 0.3-8 | 93-100 | 100 |

* Note: minerals of titanium, garnets, pyroxenes.
** Spot samples of metasomatites contain gypsum (≤2%) and hematite (≤0.5%)

XRD control over the mineralogy of gold-bearing sulphide ores is supported by the synchronization of the QXRD and chemical analysis data. The control covers currently mined coarse material as well as ore planned for mining in future and represented by core drilled at Olimpiada deep levels. Tables 1 and 2 contain results of the quantitative analysis of 110 samples taken in different areas at various depth levels of the Olimpiada deposit to obtain a full mineral composition of ore and waste.

**Table 2 – Variability of ore mineralogy at the Olimpiada deposit, the Zapadny area**

| No | Group of rocks | Grade Au, g/t | Content, wt% (rounded values) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Non-ore minerals | | | | | | | Sulphides | | | | | | | |
| | | | Quartz | Carbonates | Mica | Chlorite | Accessory minerals* | Albite | Carbonaceous matter | Arsenopyrite | Pyrite | Pyrrhotite | Sb minerals | Total sulphides | Total non-ore minerals | Grand total |
| 1. Dominating quartziferous of a variable composition | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.1 | Highly quartziferous | <0.2-7 | 42-69 | 7-20 | 8-20 | 0-4 | 0-6 | 3-9 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-6 | 0.1-0.3 | 1-9 | 91-99 | 100 |
| 1.2 | Mica-quartz | 0.2 -7 | 32-57 | 0-13 | 21-33 | 0-21 | 0-12 | 2-18 | 0-2 | 0-2 | 0-1 | 0-5 | 0.1-0.4 | 0.2-6 | 94-100 | 100 |
| 1.3 | Carbonate-mica-quartz | < 0.2-4 | 26-47 | 13-38 | 18-32 | 0-18 | 1-6 | 1-11 | 0-1 | 0-3 | 0-1 | 0-4 | 0-0.7 | 0.3-8 | 92-100 | 100 |
| 1.4 | Mica-carbonate-quartz | < 0.2-6 | 31-53 | 23-41 | 11-20 | 2-11 | 0-9 | 0-10 | 0-1 | 0-1 | 0-0.5 | 0-5 | 0.1-0.6 | 0.5-5 | 95-100 | 100 |
| 2. Dominating micaceous | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Quartz-mica | <0.2 -2 | 34-47 | 0-4 | 36-49 | 1-8 | 1-7 | 2-11 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-6 | 0.1-0.2 | 1-7 | 93-99 | 100 |
| 3. Dominating carbonaceous | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Mica-quartz-carbonate | < 0.2-11 | 3-32 | 31-69 | 1-17 | 1-11 | 0-4 | 1-41 | 0-1 | 0-0.3 | 0 | 0-0.3 | 0.1-1.4 | 0.4-2 | 98-100 | 100 |
| | Δ | <0.2-11 | 3-69 | 0-69 | 1-49 | 0-21 | 0-12 | 0-41 | 0-2 | 0-3 | 0-1 | 0-6 | 0-1.4 | 0.2-9 | 91-100 | 100 |

* Note: accessory minerals include minerals of titanium, garnets and pyroxenes

## Results

The results prove the mineralogy variability of the treated material with variable quartz, mica or carbonate content dominating in the composition. This is in line with the major ore-forming minerals occurring at the Olimpiada deposit. Ore is composed of subordinate minerals (chlorite, feldspars, carbonaceous matter) and accessory minerals (garnets (almandine), tourmaline, pyroxene, rutile, ilmenite and sulphides), which demonstrate uneven distribution.

Metasomatites occur in every area of the deposit. Quartz, mica or carbonates

are dominating in metasomatites variable composition.

The mineral composition of ROM samples taken in the Vostochny area shows gold grade of <0.2 g/t, sulphides content of 0.3-8% with pyrite (1-4%) and pyrrhotite (0-7%) dominating vs. traces of arsenopyrite (<0.1%) (Table 1).

Quartziferous rocks occur within the area in the following variations:

- feldspar-mica-quartz (quartzy), low sulphide containing quartz (33-38%), mica (22-25%), chlorite (5-7%) and albite (21-28%);
- carboniferous mica-quartz containing quartz (34-50%), mica (25- 31%), chlorite (2-5%) and sulphides (3-7%);
- carbonate-mica-quartz highly carboniferous containing quartz (29-30%), carbonates (21-24%), mica (21-24%), carbonaceous matter (6%) and sulphides (4-6%). Micaceous metasomatites include the following variations:
- quartz-mica containing mica (24-49%), chlorite (2-7%), quartz (33-39%) and sulphides (up to 5%);
- micaceous containing mica (34%), quartz (28%) and sulphides (8%).

Rocks with dominating carbonaceous composition contain carbonates (35-62%), quartz (29-31%), mica (7-19%) and sulphides (1-4%).

Sulphide-containing ores of the Vostochny area are represented by pyrrhotite of a 0-7% content, pyrite of low content within 1-4% and minimal content of arsenopyrite (<0.1%).

High-grade antimony-rich ores of the Zapadny area have the following composition: Au grade of <0.2-11 g/t, sulphides (0.2-9%), of which antimony minerals make 0.1-1.4%, including antimonite (<0.1-0.5%), berthierite (0-0.9%) and antimony regulus (0-0.7%). Pyrrhotite content varies within 0-6%, while that of arsenopyrite and pyrite reaches 0-3% and 0-1% correspondingly (Table 2).

Quartz ores reveal the following variations:

- Highly quartziferous: quartz (42-69%), sulphides (1-9%) and gold (<0.2-7 g/t);
- Mica-quartz: quartz (32-57%), mica (21-33%), chlorite (21-51%), sulphides (0.2-6%) and gold (<0.2-7 g/t);
- Carbonate-mica-quartz: quartz (26-47%), mica (18-32%), chlorite (up to 18%), carbonates (13-38%), sulphides (0.3-8%) and gold (<0.2-4 g/t);
- Mica-carbonate-quartz: quartz (31-53%), carbonates (23-41%), mica (11-20%), chlorite (2-11%), sulphides (0.5-5%), and gold (<0.2-6 g/t).

Micaceous ores contain mica (muscovite is dominant) of 36-49%, which is associated with chrlorite (up to 8%), quartz (34-47%), sulphides (0.5-5%) and gold (<0.2-2 g/t).

High-grade carbonaceous ores contain carbonates (31-69%), quartz (3-32%), mica and chlorite (1-28%), sulphides (0.4-2%) and gold (<0.2-11 g/t).

The grade of gold mineralization within the Zapadny area natural ores demonstrates uneven distribution and varies within the following broad ranges: <0.2 to 11 g/t in carbonate ores, <0.2 to 7 g/t in quartz ores (Figure 1), and <0.2 to 2 g/t in quartz-mica ores (Figure 2).

Gold is found to be associated with carbonates and antimony minerals (Figures 2 and 3). Ores with quartz dominating in the composition demonstrate gold disseminated in arsenopyrite.

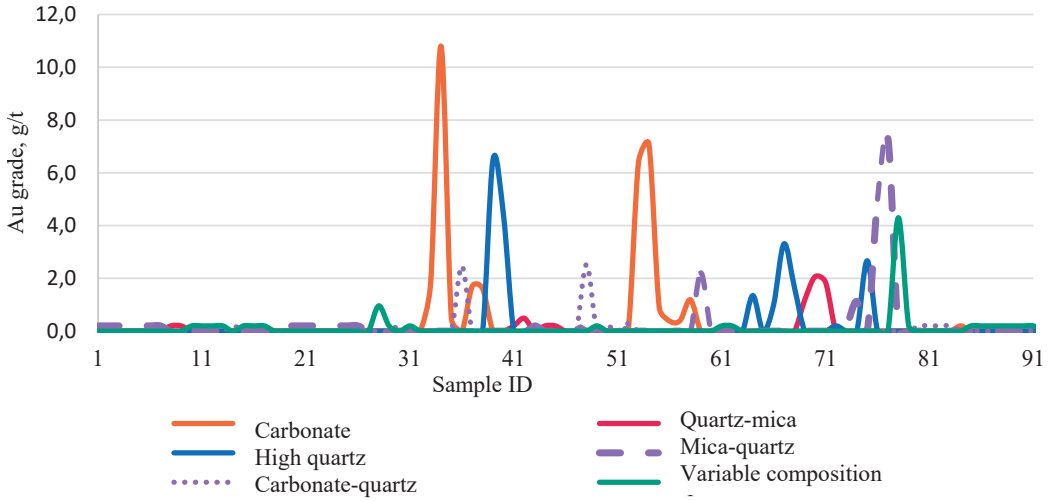



Figure 1 - Gold grade in lithological variations of host rocks

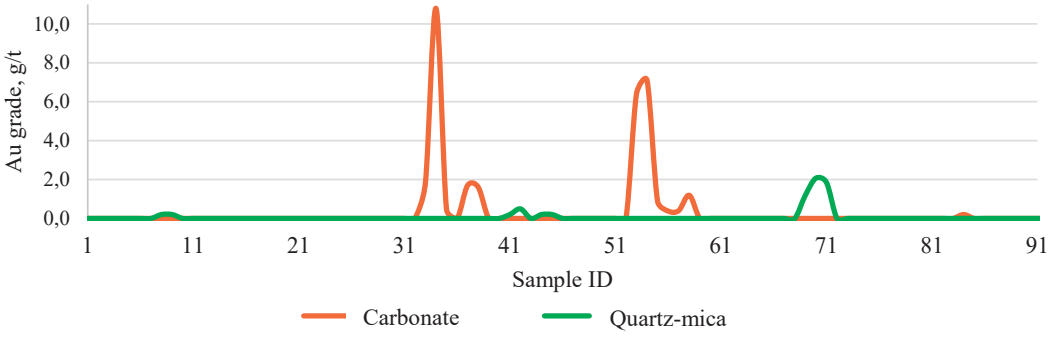



Figure 2 - Gold grade in rocks of carbonate and quartz-micaceous composition

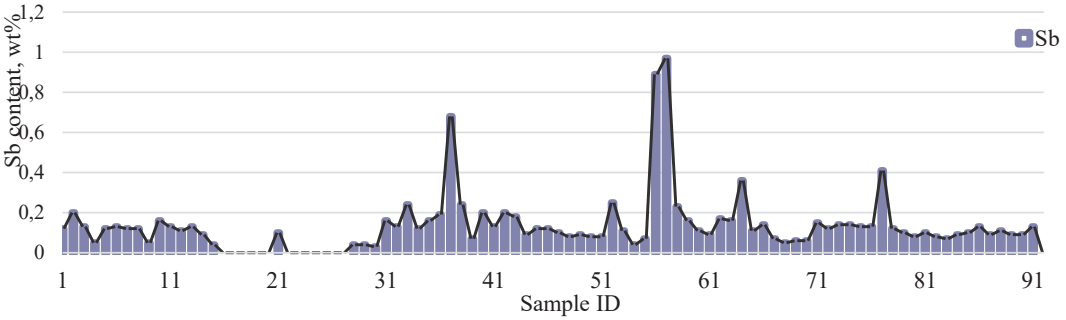



Figure 3 - Levels of antimony minerals in lithological variations of rocks

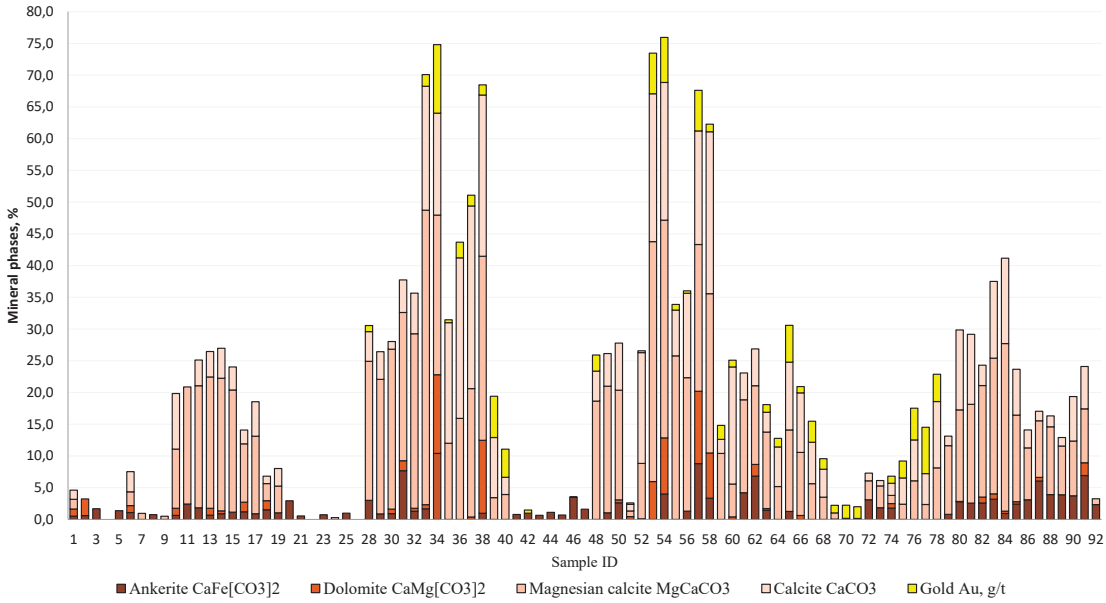



Figure 4 - Ratio of carbonate minerals content to gold grade in the Zapadny area ore of the Olimpiada deposit

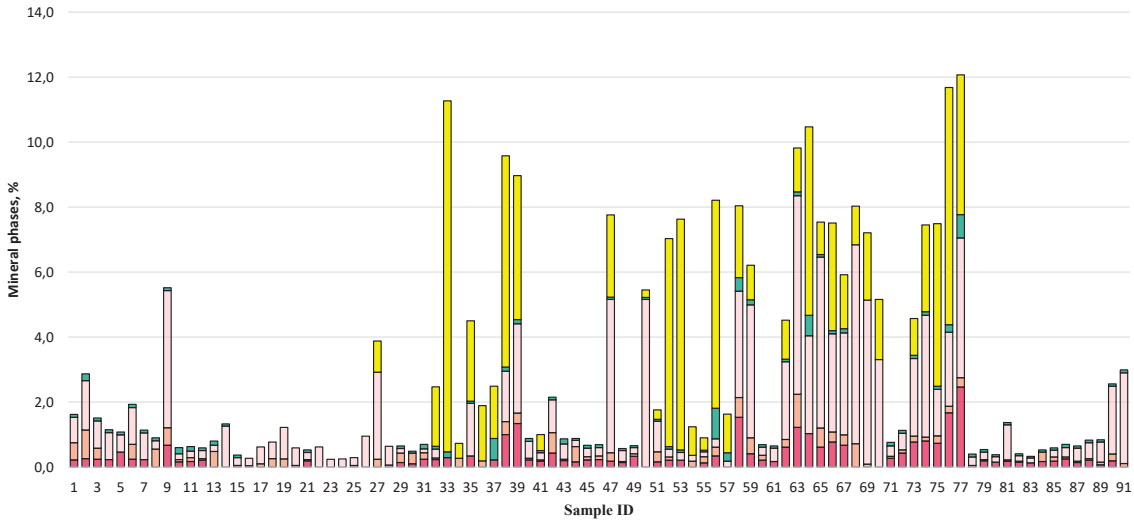



Figure 4 - Ratio of iron-bearing sulphides content to gold grade in the Zapadny area ore of the Olimpiada deposit

Ores within the Zapadny area of the Olimpiada deposit contain carbonates in the following forms: calcite (up to 29%), magnesian calcite (up to 46%), and minor traces of dolomite and ankerite (up to 0-12%). Figure 4 displays the relation of carbonate minerals content to gold grade, which proves dominating association of gold with calcite and its magnesian variation (Figure 4).

Sulphides occurring in the Zapadny area ores are represented by pyrrhotite (0-6%), arsenopyrite (0-3%), pyrite of <1%, antimony minerals (0.1-1.4%), including antimonite (<0.1-0.5%), berthierite (0-0.9%) and antimony regulus (0-0.7%).

Lithological variations of ores vary in sulphide associations with pyrrhotite dominating:

- quartziferous ore is represented by arsenopyrite-pyrrhotite and pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite associations;
- carbonaceous variations contain dominant antimony mineralization with traces of arsenopyrite and pyrrhotite;
- highly micaceous variations show pyrrhotite dominating over arsenopyrite and pyrite.

The data obtained prove overall anisotropic mineralogy of Olimpiada ore with high variability of content of waste- and ore-forming minerals.

Sulphides content and iron-bearing minerals ratio (pyrite-pyrrhotite) are one of the key process parameters for the Olimpiada ore since they impact the performance of concentrates biooxidation process.

Figure 5 displays the gold association with iron-bearing sulphides in the ores occurring within the Zapadny area of the Olimpiada deposit.

Analysis of the ore mineralogy including the content of sulphide minerals ensures efficient quality control of ore fed for processing.

## Conclusions

Material composition of ore is a basis for estimating metallurgical properties of ores, planning geological mining operations and process engineering.

Ores occurring within the Olimpiada deposit are represented by metasomatites of a variable composition (mica-carbonate-quartz and quartz-carbonate) and their carboniferous variations. These are highly variable in gold grades and content of host rock-forming and sulphides minerals: quartz (3-70%), carbonates (0-70%), mica (1-50%), chlorite (0-12%), feldspars (0-40%), accessory minerals (garnets, rutile) (0-15%), sulphides (0-9%) and gold (<0.2-11 g/t).

QXRD team at the Olimpiada Mine is in charge of analyzing the mineralogy of ore currently mined at the deposit. QXRD analysis is performed using D8 ENDEAVOR X-ray Diffraction System by Bruker AXS. It is supported by the automated methodology for QXRD analysis of Olimpiada ores based on the software and methodology documentation package. The package includes the method of cluster phase identification and a full profile analysis (the Rietveld refinement method). Overall, this ensures high reliability and rapidity of mineralogy analysis. The average monthly throughput of the QXRD site amounts to 2,500 samples.

Ore mineralogy data obtained as a result of QXRD are used as the information source in modeling the Olimpiada ore body, which contributes to ore quality control as part of the grade control program. Prompt control of ore mineralogy including the content of sulphide minerals makes it possible to forecast pyrite/pyrrhotite ratio and efficiency of flotation concentrates biooxidation.

Ore mineralogy analysis based on the QXRD method and performed as part of the grade control program ensures efficient quality control of currently mined ore. Analysis of ore at deep levels to be mined in future contributes to the efficient planning of mining operations within the ore body outlines as well as processing parameters.

## References


1 Yakimov I.S., Kirik S.D., Dubinin P.S., Piksina O.E., Babkina T.A., Savushkina S.I. Metodicheskiy podkhod k razrabotke standartnykh obraztsov tekhnologicheskikh produktov zolotoizvlekatelnykh fabrik // Standartnye obraztsy. [Methodological approach to development of reference samples from the products of gold processing plants // Reference materials. 2015 (1) (In Russian)] 2015. #1

2 Yakimov I.S., Andryushchenko E.S., Bezrukova O.E., Dubinin P.S., Zaloga A.N., Kirik S.D., Samoylo A.S., Rukosuev A.V., Savushkina S.I. Rentgenofazovyy kontrol mineralnogo sostava zolotosoderzhashchikh sulfidnykh rud Olimpiadinskogo mestorozhdeniya // Trudy X kongressa TsMM. [X-ray phase control of the mineral composition of gold-bearing sulphide ores of the Olimpiada deposit // Publications of the 10th Congress of Non-ferrous Metals and Minerals (In Russian)]. - Krasnoyarsk, 2018.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.47-58

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

***Шумилова Л.В.,*** *Размахнин К.К., Хатькова А.Н.*
ФГБУН Читинский филиал Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН
Чита, Россия
shumilovalv@mail.ru

В соответствии с реализуемой государственной политикой инновационного пути развития России и ужесточением требований к внедрению наилучших доступных технологий, обеспечивающих возможность компромиссного сосуществования двух систем: человек-природа, человек-технологии [1], возникает необходимость разработки экологощадящих способов выщелачивания золота. Поэтому поиск заменителя агрессивного цианида на малотоксичные растворители [2] с использованием методов интенсификации процесса с целью полноты извлечения благородного металла, является актуальной научной задачей [3-5].

Минеральное сырьё, как природное, так и техногенное, содержащее рассеянное углеродистое вещество (РУВ) в количестве от 1 до 5 % (упорные углистые руды), в соответствии с классификацией Лодейщикова В.В., относящееся к технологическому типу «Г», представляет наибольший интерес для технологов [6].

Объекты исследований – лежалые огарки обжига сульфидной золотосодержащей руды с включениями рассеянного углеродистого вещества, полученные на мышьяковистом заводе, и лежалые сульфидные флотационные хвосты золотоизвлекательной фабрики (золотодобывающая компания Higlhland Gold, Дарасунский рудник, Забайкальский край).

Предмет исследований – бесцианидные технологии выщелачивания золота с применением процессов интенсификации.

Цель работы – разработать экологощадящие технологии извлечения золота из упорного минерального сырья.

Проведены исследования обогатимости на двух малых лабораторных пробах массой по 2,0 кг (лежалые огарки и сульфидные флотационные хвосты).

Изучение вещественного состава осуществлялось с использованием следующих методов: ситовой анализ, спектральный, атомно-абсорбционный, фазовый, рентгено-фазовый, pH – метрия, пробирный анализ и другие. При проведении экспериментальных исследований эффективность выщелачивания оценивалась по показателю извлечения золота в раствор или твердого остатка на основе результатов элементного и фазового анализа, контроля измерения массы твердой фазы.

Разработана комбинированная технология окисления рассеянного углеродистого вещества и тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных огарков при атмосферном давлении и температуре 20°С (рисунок 1).

Изучен химический и гранулометрический составы золотосодержащих огарков. Лежалые огарки, хранившихся на

промплощадке рудника на протяжении 50 лет в регионе с резкоконтинентальным климатом и большим среднегодовым перепадом температур, были подвержены гипергенному преобразованию и сформировали сульфидно-сульфатные парагенезисы. В результате естественной дезинтеграции, огарки крупностью + 12,5 мм значительно разрушились, поэтому фракция крупности продуктов обжига от - 2,00 до - 0,075 мм составила 81,66%. Химический состав огарков (эмиссионно-спектральный анализ): Au = 6,54 г/т; Ag = 36,1 г/т; Сорг.= 2,5 %; Sобщ.=3,58 %; Sсульфидн.= 0,9 %; Сорг.= 2,5 %; As= 0,(815 %; Fe=12,84 %; Sb = 0,03 %.

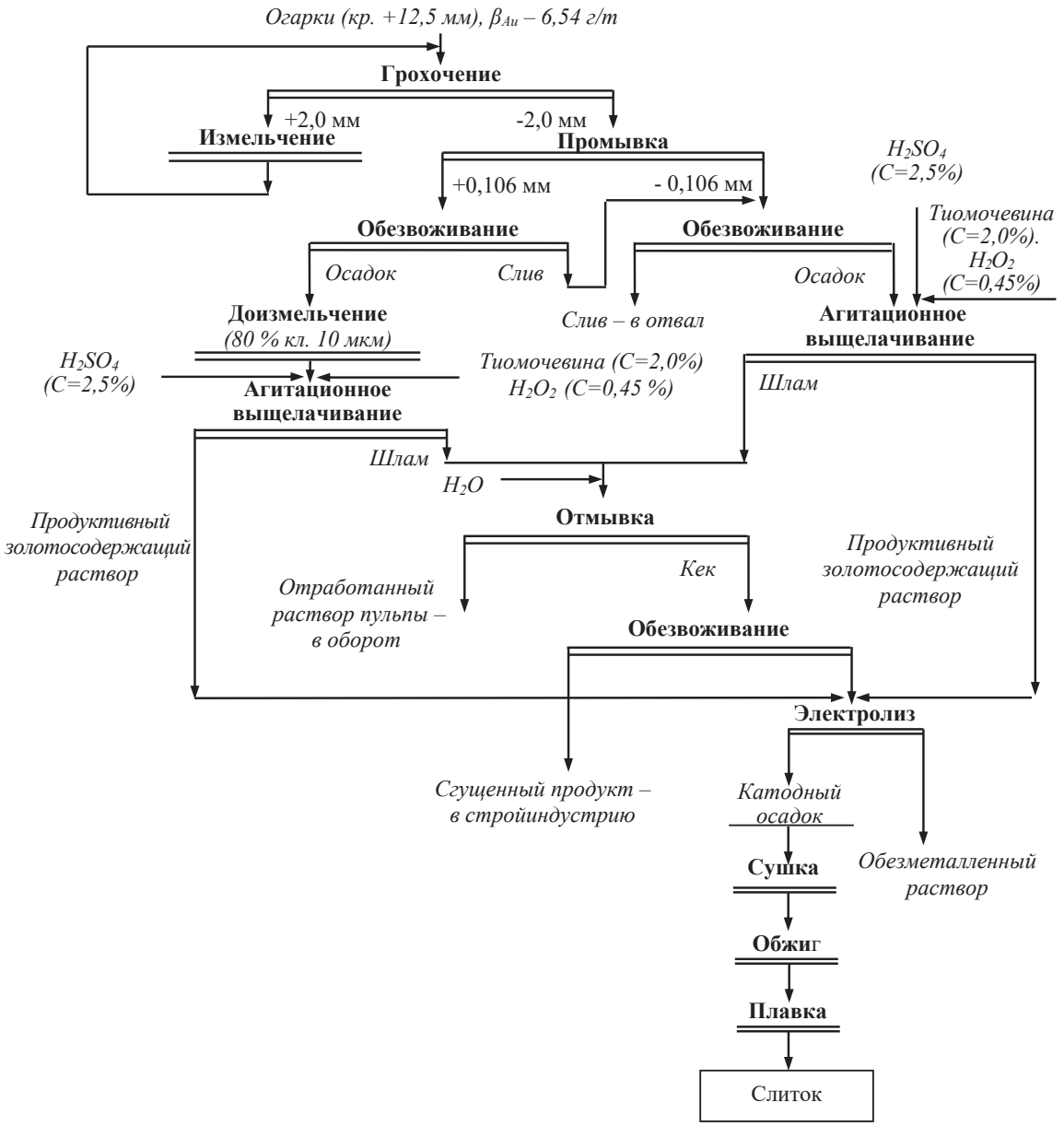
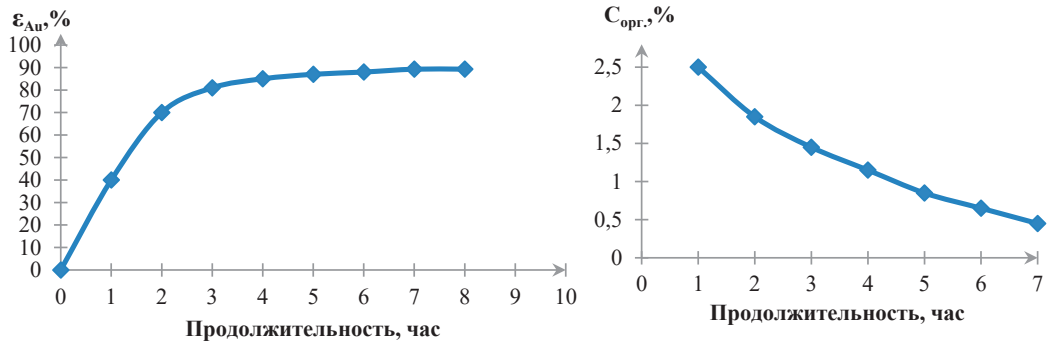



Рисунок 1– Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных огарков




а) б)

Рисунок 2. – Влияние продолжительности процесса тиокарбамидного выщелачивания на извлечение золота в раствор тиомочевины (а) и концентрацию органического углерода в твердой фазе (б)

Выбор подготовительных процессов (грохочение, измельчение, промывка, обезвоживание, доизмельчение) определялся, исходя из необходимости сокращения крупности огарков до оптимального значения, снижения вязкости пульпы и удаления глины, повышения эффективности процессов последующего выщелачивания. Подрешетный продукт грохочения – 2,0 мм состоял из минеральных частиц, пригодных для выщелачивания (класс крупности – 0,106 мм) и не раскрытых сульфидных минералов с инкапсулированным золотом в конгломерации с глинистыми частицами (класс крупности + 0,106 мм). Огарки крупностью +0,106 мм промывали и обезвоживали, а затем измельчали до 80 % класса 106 мкм.

РУВ инициировало прег-роббинг первого типа: значение углеродного прег-роббинг (PRI), определяемое индексом PRI-теста составило 2,5, что обуславливает необходимость подавления его сорбционной активности. В качестве альтернативного растворителя золота вместо цианида принят нетоксичный реагент – тиокарбамид ($CS(NH_2)_2$, тиомочевина), который имеет перспективы применения на горных предприятиях. В процессе выщелачивания тиокарбамид переводит металлическое золото в ионное состояние в виде положительно заряженного тиокарбамидного комплекса $Au[CS(NH_2)_2]^{2+}$ без его окисления в кислой среде (pH=2-4).

Экспериментальным путём определялось влияние следующих технологических параметров в определённом диапазоне значений на извлечение золота: концентрация тиомочевины (от 0.25 до 3,0%); концентрация серной кислоты (от 0,5% до 3,0 %); отношение Т:Ж (от 1:0,5 до 1:3); концентрация перекиси водорода (от 0,1 до 0,6 %). Изучена кинетика процесса тиокарбамидного выщелачивания (рисунок 2 а). Установлены зависимости концентрации органического углерода в твердой фазе (рисунок 2 б) и концентрации тиомочевины в растворе от продолжительности процесса тиокарбамидного выщелачивания.

Установлены оптимальные технологические параметры тиокарбамидного выщелачивания: продолжительность процесса – 7 ч.; концентрация тиомочевины – 2,0 %; концентрация серной кислоты – 2,5 %; соотношение Т:Ж = 1:2; концентрация перекиси водорода – 0,45 %. Результат нового технологического решения – получение высоких показателей извлечения золота на уров-

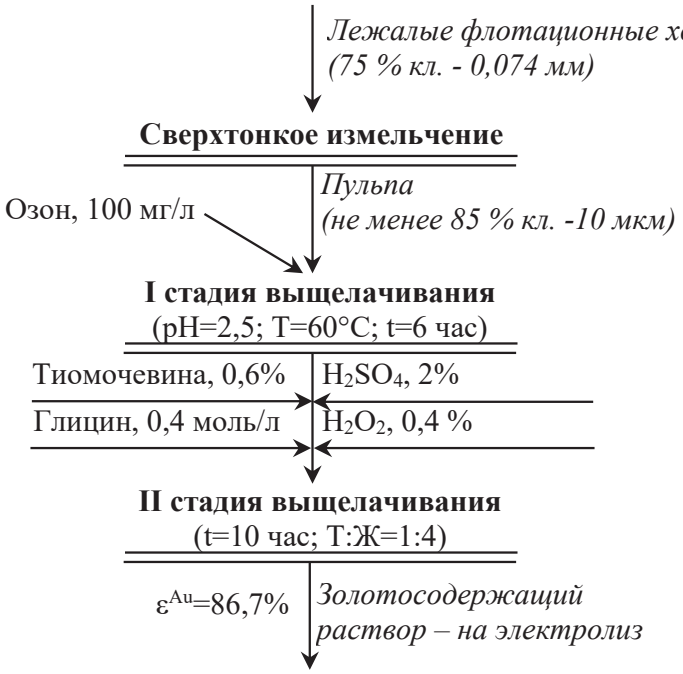



Рисунок 3. – Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных флотационных хвостов

не 89,66% за счёт интенсифицирующих факторов: физических – механическое перемешивание пульпы в чане посредством сдвоенных гидродинамических импеллеров; химических – добавка эффективного окислителя (перекиси водорода). Значение показателя извлечения зола адекватно показателю цианидного выщелачивания с применением аналогичных методов интенсификации.

Следует отметить, что при тиокарбамидном выщелачивании исключена необходимость в обезвреживании промышленных стоков и отвалов. Сгущенный продукт обезвоживания после отмывки от тиомочевины можно использовать в стройиндустрии.

Изучен вещественный состав лежалых флотационных хвостов ЗИФ. Результаты количественного минералогического анализа показали наличие пирита, арсенопирита, магнетита, халькопирита, ильменита и др. Содержание кварца и полевого шпата достигает значений 48,75%. Полуколичественным спектральным анализом установлено присутствие в хвостах железа 10-15%, мышьяка 0,15%, свинца 0,01%, цинка 0,01%, олова 0,0001 %, меди 0,015% и др. элементов. Методом HRTEM-изображения установлено, что частицы золота входит в состав кристаллической решётки минералов - носителей.

На лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201А» изучен гранулометрический состав техногенного сырья. Установлено, что 74,37 % фракции хвостов представлены классом минус 0,074 мм, из которых по технологии, применимой на действующем предприятии, золото не извлекалось и представляло собой технологические потери. Электронная микроскопия позволила определять размер частиц инкапсулированного золота в сульфидных минералах, который достигает 10 мкм. Это обусла-

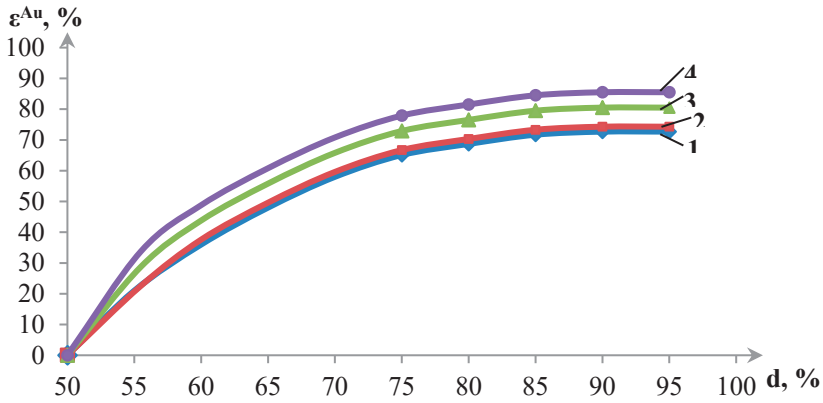



Рисунок 4. – Зависимость извлечения золота от содержания класса минус 10 мкм (d) при использовании интенсифицирующих факторов:
1 – сверхтонкое измельчение, нагрев пульпы, механическое перемешивание, озон;
2 – выщелачивающий реагент тиомочевина + $H_2SO_4$, механическое перемешивание;
3 – выщелачивающие реагенты тиомочевина + глицин + $H_2SO_4$, механическое перемешивание;
4 – выщелачивающие реагенты тиомочевина + глицин + $H_2SO_4$, механическое перемешивание, перекись водорода

вливает необходимость применения сверхтонкого измельчения техногенного сырья.

Разработана технология переработки техногенных отходов на основе применения нетоксичных растворителей золота (тиокарбамид и глицин) и комбинирования сверхтонкого измельчения лежалых сульфидных хвостов и окислительного выщелачивания при атмосферном давлении – технологию Альбион (Albion Process).

Дезинтеграция тонких частиц сульфидов при сверхтонком измельчении в планетарной мельнице до тонины помола 85 % кл. – 10 мкм способствует увеличению площади поверхности сульфидов и уменьшению её пассивации продуктами выщелачивания на основе серы, деформации кристаллической решётки арсенопирита, пирита, магнетита, халькопирита и образованию дефектов в виде макро-, микро- и нанопор, которые выполняют роль нанореакторов, возрастанию глубины выщелачивания. Количество дефектов на сульфидных минералах увеличивается на несколько порядков по сравнению с материалом до измельчения.

При двухстадиальном выщелачивании применяются дополнительные методы интенсификации: физические – механическое перемешивание, термическое воздействие; химические – аэрация озоном, добавка перекиси водорода.

Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных флотационных хвостов представлена на рисунке 3.

Результаты экспериментальных исследований влияния способов интенсификации и новой комплексообразующей системы, состоящей из тиомочевины и глицина (аминокислоты) на извлечение золота в процессе тиокарбамидного выщелачивания представлены на рисунке 4.

Извлечение золота на I стадии выщелачивания составило 72,7%. Комбинация методов интенсификации процес-

сов окисления сульфидных минералов при двухстадиальном выщелачивании золота из техногенного сырья, позволила получить сквозное извлечение золота 85,5 %, что в 3,87 раза больше по сравнению с аналогом классического цианидного выщелачивания ($\varepsilon_{Au}$= 22,1%).

## Выводы

Разработанные экологощадящие технологии переработки отходов горной золотодобывающей компании с применением нетоксичных растворителей золота (тиомочевина, глицин), применение физических методов интенсификации процессов выщелачивания и сильных окислителей (озон, перекись водорода), позволят не только увеличить выпуск драгоценного металла и пополнить золотовалютные резервы страны, но и оптимизировать взаимодействие (коэволюцию) природной (человек-природа) и техногенной (человек-технологии) систем и обеспечить возможность их компромиссного сосуществования.

## Список литературы


1 Абрамов Б. Н. Оценка токсичности хвостохранилищ рудных месторождений Забайкальского края // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 136–145. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_11_0_136.

2 Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958. С. 323–326.

3 Секисов А. Г, Лавров А. Ю., Рассказова А. В. Фотохимические и электрохимические процессы в геотехнологии. Чита: ЗабГУ, 2019. 306 с.

4 Чантурия В.А., Самусев А. Л., Миненко В. Г. Интенсификация химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 5. – С. 154-164. DOI:10.15372/FTPRPI20200518.

5 Шумилова Л. В., Хатькова А. Н., Размахнин К. К., Простакишин М. Ф. Извлечение золота и серебра из шихты отходов горных предприятий // Вестник Забайкальского государственного университета. 2023. Т. 29, № 2. С. 79–90. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-2-79-90.

6 Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельникацкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд. Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. С. 26–35.

# EXTRACTION OF GOLD FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS WITH PRELIMINARY OXIDATION OF CARBONACEOUS SUBSTANCES

*Shumilova L.V., Razmakhnin K.K., Khatkova A.N.*
FSBUN Chita Branch of the Institute of Mining named after N. A. Chinakala SB RAS
Chita, Russia
shumilovalv@mail.ru

In accordance with the state policy of the innovative development path of Russia and the tightening of requirements for the introduction of the best available technologies that ensure the possibility of compromise coexistence of two systems: human nature, human technology [1], it becomes necessary to develop environmentally friendly methods for leaching gold. Therefore, the search for a substitute of aggressive cyanide for low-toxic solvents [2] using the intensification methods of the process in order to fully extract the noble metal is an urgent scientific task [3-5].

Mineral raw materials, both natural and technogenic, containing scattered carbonaceous substance (RVC) in the amount of 1 to 5% (hard coal ores), in accordance with the classification of V.V. Lodeishchikov, belonging to the technological type «G», are of greatest interest to technologists [6].

The objects of research are recumbent cinders of calcination of sulfide gold-bearing ore with inclusions of dispersed carbonaceous matter, obtained at an arsenic plant, and recumbent sulfide flotation tails of a gold recovery plant (gold mining company Higlhland Gold, Darasun mine, Trans-Baikal Territory).

The subject of research is cyanide-free technologies of gold leaching using the processes intensification. The purpose of the work is to develop environmental technologies for extracting gold from stubborn mineral raw materials. Enrichment studies were carried out on two small laboratory samples weighing 2.0 kg each (recumbent cinders and sulfide flotation tailings).

The study of the material composition was carried out using the following methods: sieve analysis, spectral, atomic absorption, phase, X-ray phase, pH - metry, assay analysis and others. During experimental studies, the leaching efficiency was evaluated by the recovery of gold into solution or solid residue based on the results of elemental and phase analysis, control of the measurement of the mass of the solid phase.

A combined technology of oxidation of dispersed carbonaceous matter and thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide stubs at atmospheric pressure and temperature of 20 °C has been developed (Figure 1).

The chemical and granulometric compositions of gold-containing cinders have been studied. Stale stubs stored at the mine's industrial site for 50 years in a region with a sharply continental climate and a large average annual temperature difference were subject to hypergenic transformation and formed sulfide-sulfate paragenesis. As a result of natural disintegration, the cinder size of + 12.5 mm was significantly destroyed, so the fraction of the size of the firing products from - 2.00 to - 0.075 mm was 81.66%. Chemical composition of the

cinder (emission-spectral analysis): Ai = 6.54 g/t; Ag = 36.1 g/t; Sorg.= 2.5%; Total. =3.58 %; Sulfidn. = 0.9%; Sorg. = 2.5%; As= 0.815%; Fe=12.84 %; Sb = 0.03 %.

The choice of preparatory processes (screening, grinding, washing, dewatering, re-grinding) was determined based on the need to reduce the size of the cinder to the optimal value, reduce the viscosity of the pulp and clay remove, and increase the efficiency of subsequent leaching processes.

The sublattice screening product - 2.0 mm consisted of mineral particles suitable for leaching (size class - 0.106 mm) and undiscovered sulfide minerals with encapsulated gold in conglomeration with clay particles (size class + 0.106 mm). The stubs with a size of +0.106 mm were washed

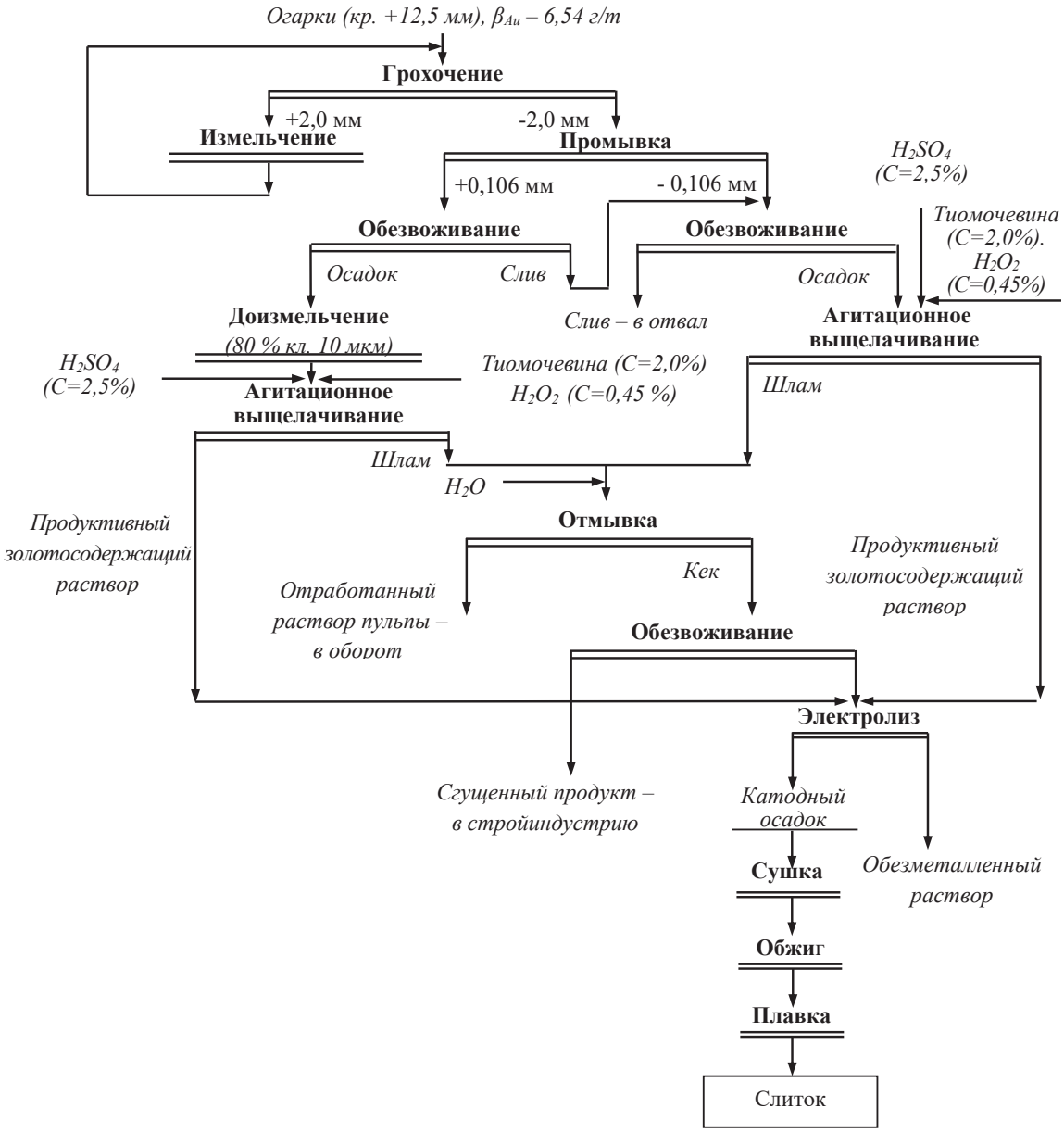
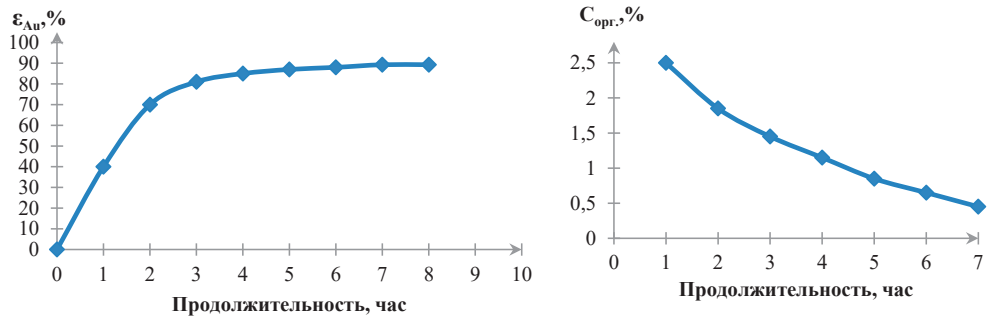



Figure 1 – Technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide ogs




a) b)

Figure 2. – Effect of the duration of the thiocarbamide leaching process on the extraction of gold into a thiourea solution (a) and the concentration of organic carbon in the solid phase (b)

and dehydrated, and then crushed to 80% of the class 106 microns.

DCM initiated preg-robbing of the first type: the value of carbon preg-robbing (PRI), determined by the index of the PRI test, was 2.5, which necessitates the suppression of its sorption activity. A non–toxic reagent, thiocarbamide ($CS(NH_2)_2$, thiourea), has been adopted as an alternative solvent for gold instead of cyanide, which has prospects for use in mining enterprises. During the leaching process, thiocarbamide converts metallic gold to the ionic state in the form of a positively charged thiocarbamide complex $Au[CS(NH_2)_2]^{2+}$ without its oxidation in an acidic medium (pH=2-4). The influence of the following technological parameters in a certain range of values on gold extraction was determined experimentally: the concentration of thiourea (from 0.25 to 3.0 %); the concentration of sulfuric acid (from 0.5% to 3.0%); the ratio T:W (from 1:0.5 to 1:3); the concentration of hydrogen peroxide (from 0.1 to 0.6 %). The kinetics of the thiocarbamide leaching process has been studied (Figure 2a). The dependences of the concentration of organic carbon in the solid phase (Figure 2b) and the concentration of thiourea in solution on the duration of the thiocarbamide leaching process are established.

The leaching process was characterized by a high rate of dissolution of gold, improvement of technological indicators of extraction of precious metal by combining separate stages of leaching along two technological branches separately for fractions of size + 0.106 mm and -0.106 mm.

Optimal technological parameters of thiocarbamide leaching have been established: the duration of the process is 7 hours; the concentration of thiourea is 2.0%; the concentration of sulfuric acid is 2.5%; the ratio T: W = 1:2; the concentration of hydrogen peroxide is 0.45%. The result of the new technological solution is to obtain high gold recovery rates at the level of 89.66% due to intensifying factors: physical – mechanical mixing of the pulp in the vat by means of twin hydrodynamic impellers; chemical – the addition of an effective oxidizer (hydrogen peroxide). The value of the ash recovery index is adequate to the cyanide leaching indicator using similar intensification methods.

It should be noted that with thiocarbamide leaching, the need for neutralization of industrial effluents and dumps is eliminated. The condensed dehydration product after washing from thiourea can be used in the construction industry.

Figure 3. – Technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide flotation tailings

The material composition of the stale flotation tails of the GRP has been studied. The results of quantitative mineralogical analysis showed the presence of pyrite, arsenopyrite, magnetite, chalcopyrite, ilmenite, etc. The content of quartz and feldspar reaches values of 48.75%. Semi-quantitative spectral analysis revealed the presence of 10-15% iron, 0.15% arsenic, 0.01% lead, 0.01% zinc, 0.0001% tin, 0.015% copper and other elements in the tails. By the method of HTEM imaging, it was found that gold particles are part of the crystal lattice of carrier minerals.

The granulometric composition of technogenic raw materials was studied using the Microsizer 201A laser particle analyzer. It was found that 74.37% of the tailings fraction is represented by a minus 0.074 mm class, from which, according to the technology applicable at the operating enterprise, gold was not extracted and represented technological losses. Electron microscopy made it possible to determine the particle size of encapsulated gold in sulfide minerals, which reaches 10 microns. This necessitates the use of ultra-fine grinding of technogenic raw materials. A technology for processing man–made waste based on the use of non-toxic gold solvents (thiocarbamide and glycine) and a combination of ultrafine grinding of stale sulfide tailings and oxidative leaching at atmospheric pressure - Albion Process technology has been developed.

The disintegration of fine particles of sulfides during ultrafine grinding in a planetary mill to a grinding fineness of 85% cl. - 10 microns contributes to an increase in the surface area of sulfides and a decrease in its passivation by sulfur-based leaching products, deformation of the crystal lattice of arsenopyrite, pyrite, magnetite, chalcopyrite and the formation of defects in the form of macro-, micro- and nanopores, which serve as nanoreactors, increasing the

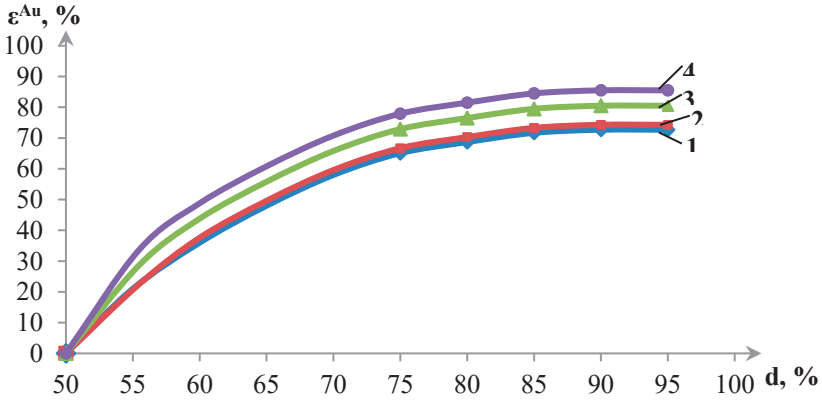



Figure 4. – Dependence of gold extraction on the content of class minus 10 microns (d) when using intensifying factors:
1 – ultrafine grinding, pulp heating, mechanical stirring, ozone;
2 – thiourea + $H_2SO_4$ leaching reagent, mechanical stirring;
3 – thiourea + glycine + $H_2SO_4$ leaching reagents, mechanical stirring;
4 – leaching reagents thiourea + glycine + $H_2SO_4$, mechanical stirring, hydrogen peroxide

depth of leaching. The number of defects on sulfide minerals increases by several orders of magnitude compared to the material before grinding. In two–stage leaching, additional intensification methods are used: physical – mechanical mixing, thermal action; chemical - ozone aeration, addition of hydrogen peroxide. The technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide flotation tailings is shown in Figure 3.

The results of experimental studies of the effect of intensification methods and a new complexing system consisting of thiourea and glycine (amino acid) on the extraction of gold during thiocarbamide leaching are shown in Figure 4. Gold recovery at the first stage of leaching was 72.7%. A combination of methods for intensifying the oxidation of sulfide minerals during two-stage leaching of gold from man-made raw materials, allowed to obtain a through extraction of 85.5% gold, which is 3.87 times more than the analogue of classical cyanide leaching (eAu = 22.1%).

## Conclusions.

The developed environmentally-friendly technologies for the gold mining company waste processing with using the non-toxic gold solvents (thiourea, glycine), using the physical methods of intensify the leaching processes and strong oxidants (ozone, hydrogen peroxide), will not only increase the output of precious metal and replenish the country's gold and foreign exchange reserves, but also optimize the interaction (coevolution) of natural (human-nature) and technogenic (human-technology) systems and to ensure the possibility of their compromise coexistence.

## References


1 Abramov B. N. Assessment of the toxicity of tailings dumps of ore deposits of the Trans-Baikal Territory // Mining information and analytical bulletin. – 2021. – No. 11. – pp. 136-145. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_11_0_136.

2 Plaksin I.N. Metallurgy of precious metals. M.: Metallurgizdat, 1958. pp. 323-326.

3 Sekisov A. G., Lavrov A. Yu., Rasskazova A.V. Photochemical and electrochemical processes in geotechnology. Chita: ZabGU, 2019. 306 p.

4 Chanturia V.A., Samusev A. L., Minenko V. G. Intensification of chemical-electrochemical leaching of gold from stubborn mineral raw materials // Physico-technical problems of mineral development. – 2020. – No. 5. – pp. 154-164. DOI:10.15372/FTPRPI20200518.

5 Shumilova L. V., Khatkova A. N., Razmakhnin K. K., Prostakishin M. F. Extraction of gold and silver from the waste charge of mining enterprises // Bulletin of the Trans-Baikal State University. 2023. Vol. 29, No. 2. pp. 79-90. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-2-79-90.

6 Lodeishchikov V.V., Panchenko A.F., Khmelnikatskaya O.D. Thiocarbamide leaching of gold and silver ores. Hydrometallurgy of gold. M.: Nauka, 1980. pp. 26-35.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.59-69

# К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ТЕХНОЛОГИЯХ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ХВОСТОХРАНИЛИЩ

***Размахнин К.К., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В.***
ФГБОУ ВО Забайкальский государственный университет (ФГБОУ ВО «ЗабГУ»), г. Чита, Россия
constantin-const@mail.ru

Деятельность горнопромышленных комплексов приводит к образованию больших объемов минеральных отходов, не стал исключением и Забайкальский регион, на территории которого, по данным за 2018 г., действующими предприятиями накоплено 725,5 млн т отходов [1]. Серьезной проблемой для экологии являются отвалы вскрышных пород, забалансовых и некондиционных руд, а также хвосты обогащения. Всего на территории Забайкальского края насчитывается более 30 хвостохранилищ, из них 12 в настоящее время остаются бесхозными и представляют серьезную угрозу для окружающей среды населенных пунктов, расположенных в непосредственной близости от техногенных объектов. Такие объекты опасны в первую очередь разносом на близлежащие территории пылевидных частиц, содержащих зачастую токсичные и радиоактивные элементы, а также тяжелые металлы. Требуется применение специальных технологий, адаптированных к климатическим условиям территории Забайкалья. В этой связи были проведены исследования по возможности рекультивации/консервации хвостохранилища Шерловогорского ГОКа, расположенного в непосредственной близости к п. Шерловая гора Забайкальского края.

Практика применения различных химических составов для предотвращения пыления хвостохранилищ показывает, что они должны соответствовать критериям доступности и дешевизны; нетоксичности; растворимости в воде для более эффективного нанесения; возможности создания прочной корки на поверхности хвостохранилища; возможности прорастания семян при использовании в процессе биологической рекультивации; высокой скорости смачивания реагентами минеральных частиц; эффективности адгезионных и когезионных свойств [2].

Перечисленным требованиям соответствуют водорастворимые реагенты: полиакриламид ПАА-ГС и Праестол 2540. Реагент Праестол 2540 является органическим, синтетическим и высокомолекулярным вспомогательным средством флокуляции на основе полиакриламида. Полиакриламид ПАА-ГС - это смесь полиакриламида с сульфатом аммония. Оба реагента являются растворимыми в воде, негорючими, взрыво- и пожаробезопасными веществами, относящимися по степени воздействия на организм к IV классу опасности.

С целью обеспечения возможности проведения рекультивации поверхности хвостохранилищ и предотвращения пыления их поверхностей исследовано

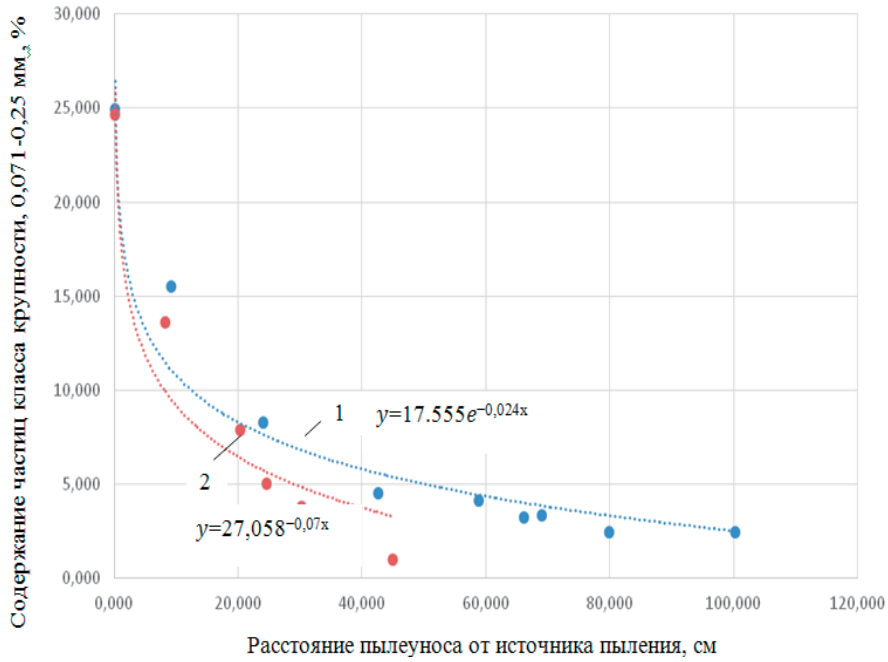



Рисунок 1 – Характеристика пылеуноса частиц крупностью 0,071–0,25 мм при скорости ветра 3–5 м/с (1 – пылеунос без обработки ПАА-ГС; 2 – пылеунос с обработкой ПАА-ГС)

влияние качества цеолитов на эффективность биологической рекультивации (прорастание семян), а также на действие применяемых реагентов при создании поверхности (корки) хвостохранилища. Изучалось применение в составе орошающей смеси цеолитовых пород Шивыртуйского, Бадинского и Холинского месторождений, отличающихся между собой по физико-химическим свойствам и степени обогащения.

Проведенные исследования включали следующие варианты рекультивации материала хвостов Шерловогорского ГОКа: обработку реагентами без использования ЦСП и без высадки трав, с применением цеолитовые породы Шивыртуйского, Бадинского, Холинского и Талан-Гозагорского месторождений с содержанием цеолита от 40 до 98 %, а также смеси многолетних трав. Необходимо отметить, что природные цеолитовые породы с содержанием цеолита 98 % представляют собой обогащенное сырье с применением методов направленного воздействия, магнитной и электростатической сепарации.

Исследования показали, что наибольшую скорость появления всходов (5 дней) имеет грунт, содержащий в качестве добавки обогащенные до содержания 98 % цеолиты типа шабазит Талан-Гозагорского месторождения. Данный фактор связан с уникальными физико-химическим свойствами шабазита, в частности с высокой сорбционной способностью (около 20–23 % вес. по воде) и ионообменной емкостью (около 3,8 мг·экв/г), а также универсальным диаметром каналов в каркасе, что при применении реагентов (полиакриламида ПАА-ГС, Праестола 2540) обуславливает формирование на поверхности хвостохранилища устойчивой корки грунта толщиной до 20 см за счет закрепления частиц между собой

посредством создания «мостичных связей» через поглощенные макромолекулы реагента.

Наивысшая скорость отрастания многолетних трав, используемых при рекультивации Шерловогорского хвостохранилища, достигается с добавлением в грунт обогащенных до содержания 98 % цеолитов Холинского и Талан-Гозагорского месторождений и составляет 4,2 и 4,4 мм/сут соответственно. Наиболее эффективно процесс отрастания многолетних трав наблюдается при использовании полиакриламида ПАА-ГС. Получаемый эффект обуславливается достигнутыми в процессе обогащения ЦСП качественными характеристиками: высокое содержание цеолитов (98 %) с глубокой очисткой их пор от вмещающих примесей и органики, обеспечивающих повышение сорбционных, структурообразующих и пролонгирующих свойств минералов.

Определено, что применение комплексного метода обеспыливания Шерловогорского хвостохранилища с использованием природных цеолитов, обогащенных до 98 %, и расхода полиакриламида ПАА-ГС с концентрацией 0,1 % и из расчета 1,5 л/м$^2$ обеспечивает повышенные прочностные свойства, что обуславливает создание более прочной связи частиц в верхнем слое хвостов. Эффективное снижение пылеобразования и переноса пыли обеспечивается в данном случае достаточной прочностью покрытия хвостохранилища, его водо- и ветроустойчивостью, температуростойкостью, экологической безопасностью, долговечностью и способностью не препятствовать прорастанию семян многолетних трав.

В этой связи с целью подтверждения разработанного способа рекультивации и закрепления пылящих поверхностей проведены исследования по определению эффективности пылеподавления, в результате которых получены функции, характеризующие пылеунос частиц крупностью 0,071–0,25 мм при скорости ветра 3–5 м/с (рисунок 1). Функция 1 характеризует зависимость дальности

**Таблица 1 – Сравнительная характеристика гидросмесей для закрепления пылящих поверхностей**

| Характеристика | Гидросмесь | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ПА-А-ГС | ПАА с цеолитом 98 % | Лигнин | Лигнин с цеолитом 98 % | Праестол 2540 | Праестол 2540 с цеолитом 98 % |
| Прочность корки | 0,80 | 1,0 | 0,48 | 0,70 | 0,70 | 1,0 |
| Водостойкость покрытия | 0,56 | 0,85 | 0,65 | 0,70 | 0,50 | 0,85 |
| Эффективность снижения запыленности | 0,90 | 0,99 | 0,70 | 0,80 | 0,85 | 0,99 |
| Концентрация раствора, % | 0,10 | 0,10 | 0,30 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| Удельный расход, л/м$^2$ | 1,50 | 1,50 | 5,00 | 5,00 | 1,50 | 1,50 |

пылеуноса от крупности частиц без применения процесса закрепления поверхности водорастворимым полимером при скорости движения воздуха 3–5 м/с и крупности частиц 0,071–0,25 мм, а функция 2 определяет эффект, достигаемый за счет внесения в разрыхленный грунт гидросмеси цеолита с семенами многолетних трав и орошением реагентом ПАА-ГС при расходе 1,5 л/м$^2$.

Сравнительные характеристики применения реагентов для пылеподавления приведены в таблице 1.

Полученные в результате проведения экспериментальных исследований данные позволили заключить, что предлагаемый способ закрепления пылящей поверхности с внесением гидросмеси обогащенного до 98 % цеолита и семян многолетних трав с орошением водорастворимым полимером ПАА-ГС является наиболее эффективным и обеспечивает длительное сохранение защитной корки грунта, предотвращает выдувание семян и обуславливает их интенсивное прорастание.

Оценка физико-механических свойств растворов и прочности покрытия – корки, образующейся при обработке ими хвостовых отложений, показали, что нанесение на поверхность хвостохранилища раствора с содержанием реагентов 0,05 % (ППА-ГС, Праестол 2540, лигнин) не позволяет получить достаточно прочного покрытия. С увеличением концентрации раствора реагента и использованием в качестве добавки обогащенных до 98 % цеолитовых пород происходит повышение прочности образующейся корки до определенного предела (0,1–0,2 %-го раствора), после чего наблюдается равновесие, а в некоторых случаях и снижение рассматриваемого показателя на 30–50 %.

Предлагаемый комбинированный способ рекультивации позволяет существенно снизить интенсивность выдувания частиц крупностью 0,0071–0,25 мм путем сцепления их структурообразующей смесью цеолита и водорастворимого полимера, а при внесении в верхних слой хвостов смеси лигнина и цеолита (с содержанием в породах 40–98 %) с семенами многолетних трав проявляется повышенное качество образуемого плодородного слоя.

Следует отметить, что нанесение на поверхность хвостохранилища гидросмеси цеолита, внедрение семян многолетних трав, орошение водорастворимыми полимерами устраняют необходимость применения дорогостоящих методов рекультивации, в том числе экранирования полимерными материалами с последующей укладкой плодородного слоя.

На основании полученных данных был разработан патентозащищенный способ закрепления пылящих поверхностей (рекультивации/консервации) за счет нанесения на поверхность хвостохранилища цеолитовой гидросмеси, получен соответствующий патент на изобретение № 2513468 [3]. При этом предлагаемый способ реализуется нанесением на поверхность хвостохранилища гидросмеси, содержащей цеолитовых пород. Следует отметить, что при дроблении цеолитовых пород до обозначенной крупности выход класса – 0,071 мм составляет порядка 35 %, что обеспечивает наибольший эффект взаимодействия применяемых для орошения поверхности реагентов и формирования устойчивой поверхности хвостохрани-

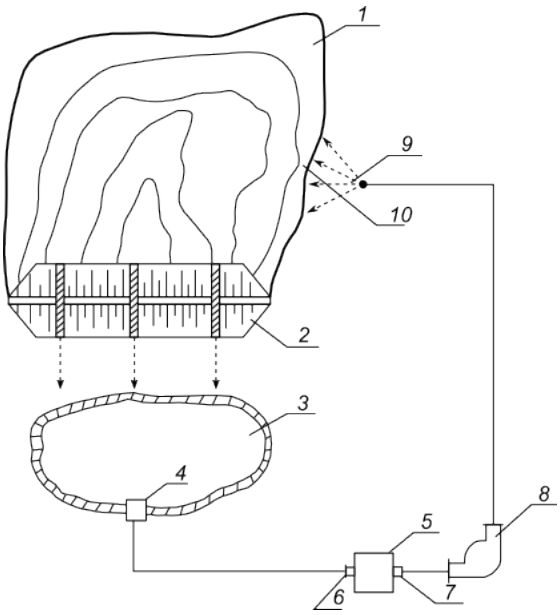



Рисунок 2 – Устройство для приготовления и нанесения смеси цеолитовые породы-вода (патент РФ № 2513468):
1 – хвостохранилище;
2 – основная дамба;
3 – пруд-отстойник;
4 – насосная станция;
5 – узел приготовления цеолитовой суспензии;
6 – приемный патрубок;
7 – выходной патрубок;
8 – землесос;
9 – поворотная конструкция;
10 – насадка

лища, а также обеспечивает большую адсорбционную способность цеолитов за счет сохранения частиц больших размеров, положительно влияющую на такие свойства образуемого слоя, как прочность корки, влагоудержание и водостойкость.

Согласно разработанной технологии, вода в процесс подается из специального отстойного сооружения. При этом нанесение гидросмеси по всей поверхности хвостохранилища производится землесосом по направлению к плотине (рисунок 2).

Устройство для приготовления и нанесения смеси цеолитовые породы-вода работает по принципу системы водооборотной подачи воды. Узел приготовления цеолитовой суспензии предназначен для приготовления суспензии измельченных цеолитовых пород и воды, при этом оборотная вода закачивается насосной станцией из пруда-отстойника. Гидросуспензия равномерно распределяется по всей поверхности хвостохранилища посредством землесоса с поворотным механизмом и насадкой.

Процесс приготовления и дозирования применяемых для орошения поверхности хвостохранилища реагентов рекомендуется осуществлять посредством применения реагентной станции типа УПНД-1 [4]. Вместе с тем подачу растворов реагентов и семян на поверхность хвостохранилища рекомендуется осуществлять устройством для закрепления пылящих поверхностей, характеризующимся эффективностью подачи семян и обеспечивающим их рациональный расход [5].

Следует отметить, что разработанный способ рекультивации/консервации хвостохранилищ включает следующие операции: обработка поверхности хвостохранилища цеолитовой гидросмесью при соотношении «ЦСП-вода» 1:2; рыхление поверхности хвостохранилища на глубину до 13 см; обработка поверхности хвостохранилища реагентом (ПАА-ГС, Праестол 2540, лигнин); посев многолетних трав с одновременным и уплотнением поверхностного грунтового слоя.

Таким образом, перечень химических растворов, обеспечивающих возможность закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ путем проведения комбинированной технико-биологической рекультивации, может быть расши-

рен за счет применения в них в качестве добавки обогащенных до 98 % ЦСП.

Выводы: Практическое применение разработанной технология рекультивации хвостохранилищ позволит существенно снизить пыление поверхностного слоя техногенных образований и тем самым минимизирует загрязнение прилегающих территорий тяжелыми и радиоактивными металлами.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-17-00040 «Научное обоснование и разработка экологически чистых безотходных технологий переработки природного и техногенного минерального сырья» (2022-2023 гг.)

## Список литературы

1 Доклад министерства природных ресурсов «Об экологической ситуации в Забайкальском крае за 2019 год». – Чита, 2020.
2 Мязин В.П., Шекиладзе В.Т. Разработка природоохранных мероприятий по рекультивации хвостохранилищ с целью снижения загрязнения территории Забайкалья отходами горно-перерабатывающего комплекса // Вестник Читинского государственного университета. – 2013. – № 6. – С. 30–38.
3 Патент РФ № 2513468 Российская Федерация. Способ рекультивации хвостохранилищ: опубл. 20.04.2014 / В. П. Мязин, В. Т. Шекиладзе, Т. Л. Шильникова, К. К. Размахнин; заявитель ЗабГУ. – 7 с.
4 Патент на изобретение № 2077512 Российская Федерация. Реагентная станция: опубл. 20.04.1997 / Литвинцева О.В., Мязин В.П., Мязин А.В., Шевченко Ю.С. – заявитель ЧитПМ – 5 с.
5 Патент № 148521 Российская Федерация. Устройство для рекультивации хвостохранилищ: опубл. 27.10.2004 / Мязин В. П., Офицеров В. Ф., Ходкевич Д. В. Петухов А. А. заявитель ЧитГУ. – 5 с.

# ON THE QUESTION OF THE APPLICATION OF ZEOLITE-CONTAINING ROCKS IN TECHNOLOGIES OF TAILS RECLAMATION

***Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Shumilova L.V.***
Transbaikal State University, Chita, Russia
constantin-const@mail.ru

The activity of mining complexes leads to the formation of large volumes of mineral waste, and the Trans-Baikal region was no exception, on the territory of which, according to data for 2018, operating enterprises accumulated 725.5 million tons of waste [1]. Overburden dumps, out-of-balance and substandard ores, as well as enrichment tailings, are a serious problem for the environment. In total, there are more than 30 tailing dumps on the territory of the Trans-Baikal Territory, of which 12 currently remain ownerless and pose a serious threat to the environment of settlements located in close proximity to man-made objects. Such objects are dangerous, first of all, by spreading dust-like particles to nearby territories, often containing toxic and radioactive elements, as well as heavy metals. It requires the use of special technologies adapted to the climatic conditions of the territory of Transbaikalia. In this regard, studies were carried out on the possibility of reclamation / conservation of the tailing dump of the Sherlovogorsky GOK, located in close proximity to the town of Sherlovaya Gora, Transbaikal region.

The practice of using various chemical compositions to prevent dusting of tailings shows that they must meet the criteria of availability and low cost; non-toxicity; solubility in water for more efficient application; the possibility of creating a strong crust on the surface of the tailings; the possibility of seed germination when used in the process of biological reclamation; high wetting rate of mineral particles by reagents; effectiveness of adhesive and cohesive properties [2].

These requirements are met by water-soluble reagents: polyacrylamide PAA-GS and Praestol 2540. Praestol 2540 reagent is an organic, synthetic and high-molecular flocculation aid based on polyacrylamide. Polyacrylamide PAA-GS is a mixture of polyacrylamide with ammonium sulfate. Both reagents are soluble in water, non-flammable, explosion- and fire-proof substances, related to the IV hazard class according to the degree of impact on the body.

In order to ensure the possibility of recultivating the surface of tailings and preventing dusting of their surfaces, the influence of the quality of zeolites on the efficiency of biological remediation (seed germination), as well as on the effect of the reagents used when creating the surface (crust) of the tailings, was studied. The use of zeolite rocks from the Shivyrtuyskoye, Badinskoye and Kholinskoye deposits, which differ in their physicochemical properties and degree of enrichment, as part of the irrigating mixture was studied.

Studies have shown that the highest germination rate (5 days) has a soil containing as an additive enriched to 98% zeolites of the chabasite type of the Talan-Gozagorsky deposit. This factor is associated with the unique physicochemical properties of chabazite, in particular, with a high sorption capacity (about 20–23% by

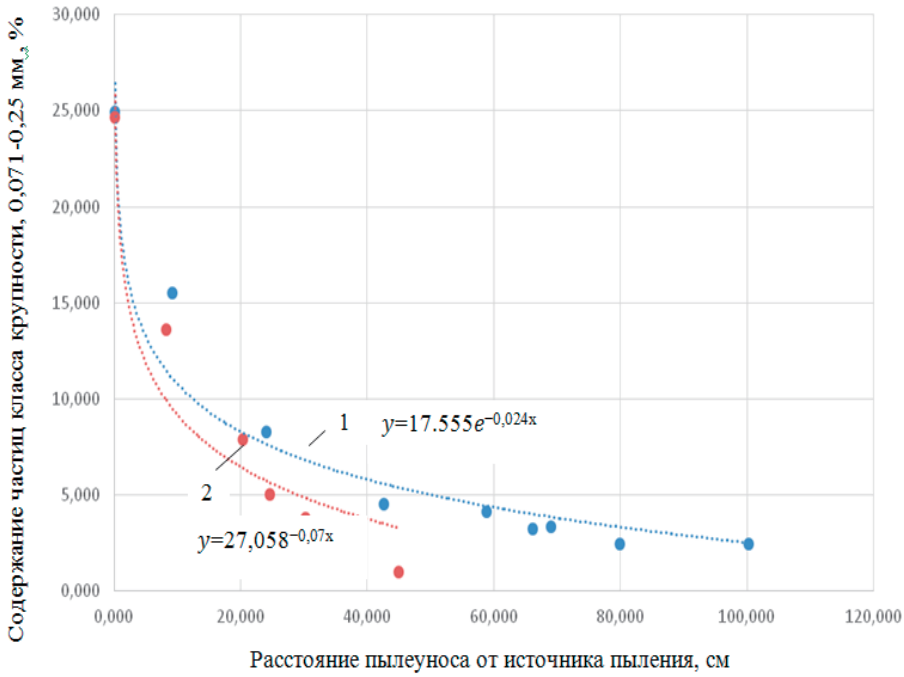



Figure 1 – Characteristics of dust entrainment of particles with a size of 0.071–0.25 mm at a wind speed of 3–5 m/s (1 – dust entrainment without PAA-GS treatment; 2 – dust entrainment with PAA-GS treatment)

weight in water) and ion exchange capacity (about 3.8 mg·eq/g), as well as the universal diameter of the channels in the framework that, when using reagents (polyacrylamide PAA-GS, Praestola 2540), it causes the formation of a stable crust of soil up to 20 cm thick on the surface of the tailing dump due to the fixation of particles between themselves by creating «bridge bonds» through the absorbed macromolecules of the reagent.

The highest growth rate of perennial grasses used in the reclamation of the Sherlovogorsk tailing dump is achieved with the addition of 98% enriched zeolites from the Kholinsky and Talan-Gozagorsky deposits to the soil and is 4.2 and 4.4 mm/day, respectively. The most effective process of regrowth of perennial grasses is observed when using polyacrylamide PAA-GS. The resulting effect is determined by the qualitative characteristics achieved in the process of CSP enrichment: a high content of zeolites (98%) with deep cleaning of their pores from enclosing impurities and organic matter, providing an increase in the sorption, structure-forming and prolonging properties of minerals.

It has been determined that the use of an integrated method for dedusting the Sherlovogorsk tailing dump using natural zeolites enriched up to 98% and the consumption of polyacrylamide PAA-GS with a concentration of 0.1% and at the rate of 1.5 l/m2 provides increased strength properties, which leads to the creation of a more durable particle bonds in the upper layer of tails. In this case, the effective reduction of dust formation and dust transfer is ensured by the sufficient strength of the tailings cover, its water and wind resistance, temperature resistance, environmental safety, durability and the ability not to impede the germination of seeds of perennial grasses.

In this regard, in order to confirm the developed method of reclamation and fixing of dusty surfaces, studies were carried

Table 1 – Comparative characteristics of slurries for fixing dusty surfaces

| Characteristic | Гидросмесь | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PAA-GS | PAA with zeolite 98% | Lignin | Lignin with zeolite 98% | Praestol 2540 | Praestol 2540 with zeolite 98% |
| Ground peel strength | 0,80 | 1,0 | 0,48 | 0,70 | 0,70 | 1,0 |
| Coating water resistance | 0,56 | 0,85 | 0,65 | 0,70 | 0,50 | 0,85 |
| Dust Reduction Efficiency | 0,90 | 0,99 | 0,70 | 0,80 | 0,85 | 0,99 |
| Solution concentration, % | 0,10 | 0,10 | 0,30 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| Specific consumption, l/m$^2$ | 1,50 | 1,50 | 5,00 | 5,00 | 1,50 | 1,50 |

out to determine the effectiveness of dust suppression, as a result of which functions were obtained that characterize the dust removal of particles with a particle size of 0.071–0.25 mm at a wind speed of 3–5 m/s (Figure 1). Function 1 characterizes the dependence of the dust removal distance on the particle size without applying the process of fixing the surface with a water-soluble polymer at an air speed of 3–5 m/s and a particle size of 0.071–0.25 mm, and function 2 determines the effect achieved by introducing a slurry into the loosened soil zeolite with seeds of perennial grasses and irrigation with PAA-GS reagent at a flow rate of 1.5 l/m$^2$.

Comparative characteristics of the use of dust suppression reagents are shown in Table 1.

The data obtained as a result of experimental studies made it possible to conclude that the proposed method of fixing a dusty surface with the introduction of a slurry enriched to 98% of zeolite and seeds of perennial grasses with irrigation with a water-soluble polymer PAA-GS is the most effective and ensures long-term preservation of the protective crust of the soil, prevents seeds from blowing out and causes their rapid growth.

An assessment of the physicomechanical properties of the solutions and the strength of the coating - the crust formed during the processing of tailing deposits, showed that the application of a solution with a reagent content of 0.05% (PPA-GS, Praestol 2540, lignin) to the surface of the tailing dump does not allow obtaining a sufficiently durable coating . With an increase in the concentration of the reagent solution and the use of zeolite rocks enriched to 98% as an additive, the strength of the resulting crust increases to a certain limit (0.1–0.2% solution), after which an equilibrium is observed, and in some cases a decrease in the considered indicator by 30–50%.

The proposed combined reclamation method makes it possible to significantly reduce the blowing intensity of particles with a size of 0.0071–0.25 mm by bonding them with a structure-forming mixture of zeolite and a water-soluble polymer, and

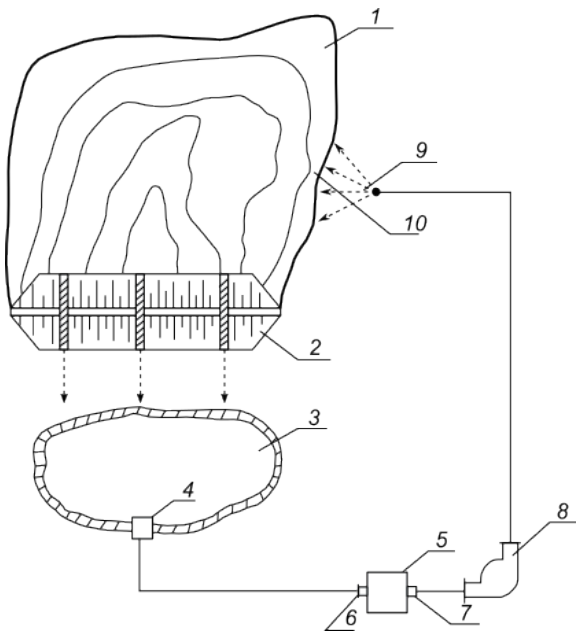



Figure 2 - Device for preparing and applying a mixture of zeolite rocks-water (RF patent No. 2513468):
1 - tailings;
2 - main dam;
3 - settling pond;
4 - pumping station;
5 – zeolite suspension preparation unit;
6 - receiving branch pipe;
7 - outlet pipe;
8 - dredger;
9 - rotary design;
10 – nozzle

when adding a mixture of lignin and zeolite (with a content of 40–98% in rocks) to the upper layer of the tailings with seeds of perennial grasses, an increased quality of the fertile layer formed is manifested.

It should be noted that the application of zeolite slurry to the surface of the tailing dump, the introduction of seeds of perennial grasses, and irrigation with water-soluble polymers eliminate the need for expensive reclamation methods, including screening with polymeric materials followed by laying a fertile layer.

Based on the data obtained, a patent-protected method for fixing dusty surfaces (recultivation/preservation) was developed by applying zeolite slurry to the surface of the tailing dump, and the corresponding patent for invention No. 2513468 was obtained [3]. In this case, the proposed method is implemented by applying a slurry containing zeolite rocks to the surface of the tailings. It should be noted that when crushing zeolite rocks to the designated size, the output of the class - 0.071 mm is about 35%, which provides the greatest effect of the interaction of the reagents used for irrigation of the surface and the formation of a stable tailings surface, and also provides a greater adsorption capacity of zeolites due to the preservation of particles of large sizes, which positively affects such properties of the formed layer as peel strength, moisture retention and water resistance.

According to the developed technology, water is supplied to the process from a special settling facility. In this case, the application of the slurry over the entire surface of the tailings is carried out by a dredger in the direction of the dam (Figure 2).

The device for preparing and applying a mixture of zeolite rocks and water works on the principle of a water circulation system. The zeolite suspension preparation unit is designed to prepare a suspension of crushed zeolite rocks and water, while the circulating water is pumped from the settling pond by a pumping station. Hydrosuspension is evenly distributed over the entire surface of the tailings by means of a dredger with a rotary mechanism and a nozzle.

The process of preparation and dosing of reagents used for irrigation of the surface of the tailing dump is recommended to be carried out by using a reagent station of the UPND-1 type [4]. At the same time, the supply of solutions of reagents and seeds to the surface of the tailing dump is recommended to be carried out by a device for fixing dusty surfaces, which is characterized by the efficiency of

supplying seeds and ensuring their rational consumption [5].

It should be noted that the developed method of reclamation/preservation of tailings includes the following operations: treatment of the surface of the tailings with zeolite slurry at a ratio of «DSP-water» 1:2; loosening of the surface of the tailing dump to a depth of 13 cm; treatment of the tailings surface with a reagent (PAA-GS, Praestol 2540, lignin); sowing of perennial grasses with simultaneous compaction of the surface soil layer.

Thus, the list of chemical solutions that provide the possibility of fixing dusty surfaces of tailings through combined technical and biological reclamation can be expanded through the use of CBPB enriched up to 98% as an additive in them.

Conclusions: The practical application of the developed technology for the reclamation of tailings will significantly reduce the dusting of the surface layer of technogenic formations and thereby minimize the pollution of adjacent areas with heavy and radioactive metals.

The work was supported by the Russian Science Foundation project 22-17-00040 «Scientific substantiation and development of environmentally friendly waste-free technologies for processing natural and technogenic mineral raw materials» (2022-2023).

## References

1 Report of the Ministry of Natural Resources "On the environmental situation in the Trans-Baikal Territory for 2019". – Chita, 2020.
2 Myazin V.P., Shekiladze V.T. Development of environmental protection measures for the reclamation of tailings in order to reduce pollution of the territory of Transbaikalia with waste from the mining and processing complex // Bulletin of the Chita State University. - 2013. - No. 6. - P. 30–38.
3 RF patent No. 2513468 Russian Federation. The method of reclamation of tailings: publ. April 20, 2014 / V. P. Myazin, V. T. Shekiladze, T. L. Shilnikova, K. K. Razmakhnin; applicant ZabGU. – 7 p.
4 Patent for invention No. 2077512 Russian Federation. Reagent station: publ. 04/20/1997 / Litvintseva O.V., Myazin V.P., Myazin A.V., Shevchenko Yu.S. - applicant ChitPM - 5 p.
5 Patent No. 148521 Russian Federation. Device for reclamation of tailings: publ. 27.10.2004 / Myazin V.P., Ofitserov V.F., Khodkevich D.V. Petukhov A.A. ChitGU applicant. – 5 p.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.70-77

# ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА НА ОТХОДАХ ЗОЛОТОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

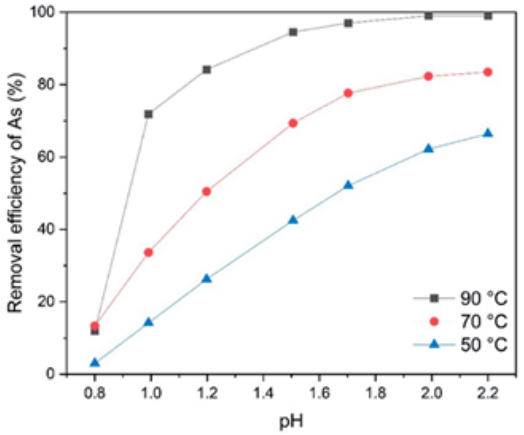
***Каримов К.А.*[1], *Третьяк М.А.*[1], *Рогожников Д.А.*[1]**
[1]ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, г. Екатеринбург, Россия
kirill_karimov07@mail.ru

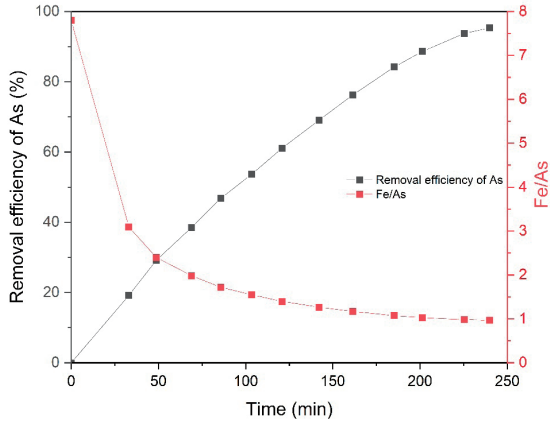
Необходимость увеличения объемов производства цветных металлов в условиях снижения запасов богатых полезных ископаемых заставляет промышленные предприятия вовлекать в технологический процесс различные первичные и техногенные низкосортные полиметаллические материалы, промпродукты обогащения и т.д. Общее снижение качества минерального сырья в совокупности с необходимостью вовлечения в переработку мышьяксодержащих руд приводит к образованию больших объемов различных полупродуктов, содержащих этот высокотоксичный элемент [1].

Большое количество мышьяксодержащих отходов образуется при переработке упорных золотосодержащих концентратов, где мышьяк находится в форме арсенопирита, скородита, тенантита и др. В процессе автоклавного окислительного выщелачивания данных материалов образуются арсенаты железа ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, $FeAsO_4 \cdot 0{,}68\text{-}0{,}77H_2O$, $Fe(AsO_4)_x(SO_4)_y(OH)_z \cdot wH_2O$, где $0{,}36 \le x \le 0{,}69$, $0{,}19 \le y \le 0{,}5$, $0{,}55 \le z \le 0{,}8$ and $0{,}2 \le w \le 0{,}45$ [2,3]. В процессе кондиционирования данных кеков для последующего извлечения золота образуются растворы, содержащие Fe (III) и As(V).

Быстрая нейтрализация растворов известью – это один из самых простых способов осаждения As (III) и As (V) в виде арсенитов и арсенатов железа и кальция при pH = 3–4. Полная очистка растворов от мышьяка достигается при мольном отношении $Fe/As \ge 3$ [4]. Совместное осаждение Fe (III) и As(V) в данных условиях происходит в форме ферригидрида, аморфных арсенатов железа плохо окристаллизованного скородита. Данные соединения со временем при длительном хранении и воздействии окружающей среды преобразуются в альфа-гетит (α-FeOOH), что приводит к переходу мышьяка в жидкую фазу [5]. Учитывая высокую экологическую опасность мышьяка, необходимо переводить его в форму слаборастворимых малотоксичных соединений. Скородит ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) является наименее растворимым и наиболее устойчивой формой мышьяка, что важно для его захоронения [6,7].

При производстве цветных металлов из мышьяксодержащих концентратов и вторичного сырья часто образуются растворы без железа, но содержащие значительное количество мышьяка. Аморфные гипсовые осадки содержащие ферригидриды, гидроксиды железа,



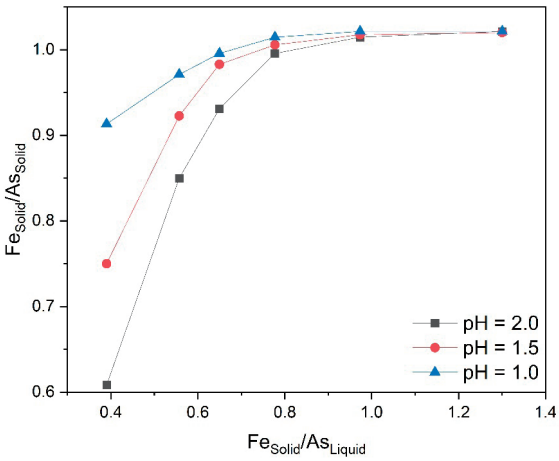




Рисунок 1 – Зависимость степени осаждения мышьяка (V) из раствора от температуры и pH

Рисунок 2 – Зависимость степени осаждения мышьяка (V) из раствора и мольного отношения Fe/As в кеке от продолжительности

Рисунок 3 – Зависимость мольного отношения $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ в кеке после осаждения от начального мольного отношения железа в кеке к мышьяку в растворе $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$

арсенаты железа с мольным отношением в кеке Fe/As > 1 могут выступать в качестве источника железа для осаждения мышьяка и получения скородита.

Для осаждения мышьяка использовали аморфный железосодержащий гипсовый кек одного из золотодобывающих предприятий, работающего по технологии автоклавной переработки сульфидных пирит арсенопиритных концентратов. Кек получен на стадии очистки раствора кондиционирования автоклавного остатка от мышьяка (V) и железа (III) методом нейтрализации известником при pH = 3-4. Химический состав материала, %: 16,7 S; 12,1 Fe; 23,5 Ca, 1,0 C; 2,1 As. Мольное отношение в исходном материале Fe/As = 7,8, в скородите или арсенате железа это отношение составляет 1, а значит данный материал может выступать в качестве источника железа для осаждения мышьяка. Основной фазой в материале является гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Небольшие пики параскородита ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) говорят о преобладании аморфных арсенатов железа.

pH раствора является одним из ключевых параметров, влияющих на образование скородита. Поэтому исследовали диапазон изменения pH = 0,8 – 2,2 для оценки влияния pH процесса на осаждение мышьяка (V) из раствора. Поскольку влияние pH на эффективность осаждения может снижаться при большом избытке добавляемого железа, то использовали начальное мольное отношение железа в кеке к мышьяку в рас-

творе Fe/As = 1.0. Температуру процесса поддерживали 90, 70 и 50 °С, продолжительность ограничивали 240 мин.

В начале процесса осаждения pH раствора повышался, что может быть связано с взаимодействием остатков кальцита с серной кислотой. Для поддержания pH на необходимом уровне использовали серную кислоту разбавленную 1:1. Результаты показали, что при pH = 0,8 степень осаждения мышьяка (V) не превышала 13 %, а железо, содержащееся в гипсовом кеке, растворялось на 85 % даже при температуре 90 °С (Рисунок 1).

Увеличение pH до 1 способствует резкому увеличению степени удаления мышьяка из раствора. Осаждение мышьяка при pH = 1 и 50, 70, 90 °С составило 14,7 %, 33,6 %, 71,9 %, соответственно. Максимальная эффективность очистки раствора достигалась в диапазоне pH = 2,0 – 2,2 и при 50, 70, 90 °С составила 66,4 %, 83,5 %, 99,1 %, соответственно. Оптимальными параметрами осаждения являются pH = 1,5 и температура 90 °С, вместе с тем в осадок переходит 95,3 % мышьяка.

Предыдущие исследования показали, что при значении pH ≤ 1.5 процесс превращения водородного арсената железа в скородит ускоряется [8]. Однако при низком pH ≤ 1.0 могут образовываться фазы $Fe(H_2AsO_4)_3{\cdot}5{,}5H_2O$ (kaatialaite) и $FeH_3(AsO_4)_2{\cdot}10H_2O$ (kamarizaite) [9], которые обладают меньшей стабильностью, чем скородит, что приводит к переходу мышьяка в раствор при контакте с водой.

Изучение влияния продолжительности на осаждение мышьяка (V) и мольное отношение Fe/As в кеке исследовали при температуре 90 °С, pH = 1,5. Для нивелирования влияния большого избытка добавляемого железа использовали начальное мольное отношение железа в кеке к мышьяку в растворе Fe/As = 1,0. Зависимость степени осаждения мышьяка (V) из раствора и мольного отношения Fe/As в кеке от продолжительности представлена на рисунке 2.

Согласно представленному графику на рисунке 4, степень осаждения мышьяка плавно возрастает во всем временном диапазоне и достигает максимума на 240 минуте, который составляет 95,3 %. Извлечение железа в раствор не превышало 12 %. Низкая степень перехода его в раствор связана с осаждением арсенатов железа согласно реакции 7. При растворении железо (III) взаимодействует с ионами мышьяка (V), образуются арсенаты железа, которые переходят в кек.

Как видно из рисунка 3 мольное отношение Fe/As уменьшается в процессе осаждения мышьяка с 7,8 до 0,96 за 240 мин., характерным для параскородита и скородита ($FeAsO_4{\cdot}2H_2O$), а значит переход мышьяка в кек сопровождается взаимодействием аморфных ферригидридов, гидроксидов и основных сульфатов железа с ионами мышьяка (V) с образованием параскородита и скородита.

Начальная концентрация ионов мышьяка (V) может сильно влиять на мольное отношение Fe/As в кеке. С целью определения максимально возможного количества осаждаемого мышьяка были проведены эксперименты при температуре 90 °С в течение 200 мин. с различным начальным мольным отношением железа в кеке к мышьяку в растворе Fe/As = 0,4 – 1,3 и pH = 1,0, 1,5, 2,0.

Как показано на рисунке 3, увеличение начального мольного отношения железа в кеке к мышьяку в растворе сильно влияет на их соотношение в осадке по-

сле осаждения. Снижение $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$ с 1,3 до 0,4 в растворе приводит к уменьшению их мольного отношения в кеке с 1,02 до 0,91, 0,75, 0,61 при pH = 1,0, 1,5, 2.0, соответственно. Резкое снижение $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ для всех значений pH наступает при $Fe_{Solid}/As_{Liquid} \leq 0.65$, причем чем выше кислотность раствора, тем менее выражен уклон кривой.

Мольное отношение железа к мышьяку в параскородите и скородите близко к 1. Повышенное содержание мышьяка в кеке относительно железа ($Fe_{Solid}/As_{Solid}$ < 0,95) может указывать на образование других соединений. Согласно предыдущим исследованиям, арсенат железа $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5{,}5H_2O$ (kaatialaite) с мольным отношением $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ = 0,33 образуется только при pH ≤ 2, при этом с увеличением pH = 1,0 – 1,5 происходит превращения водородного арсената железа в скородит или параскородит, соединения устойчивые в диапозоне pH = 1,0-2,5. Согласно рисунку 5, в настоящем исследовании pH имеет обратный эффект и с его увеличением мольное отношение $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ в кеке осаждения уменьшается.

По результатам исследований можно сделать вывод, что осадки после нейтрализации растворов золотодобывающих предприятий могут быть использованы для осаждения мышьяка. Оптимальными параметрами осаждения являются pH = 1,5 и температура 90 °C, продолжительность 240 мин., вместе с тем в осадок переходит 95,3 % мышьяка.

Увеличение начального мольного отношения железа в кеке к мышьяку в растворе сильно влияет на их соотношение в осадке после осаждения. Снижение $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$ с 1,3 до 0,4 в растворе приводит к уменьшению их мольного отношения в кеке с 1,02 до 0,91, 0,75, 0,61 при pH = 1,0, 1,5, 2,0, соответственно. Повышенное содержание мышьяка в кеке относительно железа ($Fe_{Solid}/As_{Solid}$ < 0,95) может указывать на образование других соединений. Согласно предыдущим исследованиям, арсенат железа $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5{,}5H_2O$ (kaatialaite) с мольным отношением $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ = 0,33 образуется при pH ≤ 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 23-29-00744.

## Список литературы


1 Антипов Н.И. О классах токсичности и степени опасности мышьяксодержащих промышленных отходов / Антипов Н.И., Васильева Л.Н. // Цветные металлы. - 1992. - №3. С. 9-11.
2 Monhemius, A.J. Removing and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing / A.J. Monhemius, P.M. Swash // JOM. - 1999. - Vol. 51. - P. 30-33.
3 Антипов Н.И. Вывод мышьяка из технологического цикла в производстве цветных металлов // Цветные металлы. - 1996. - № 4. С. 56-59.
4 Fujita T. Effect of pH on atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous ions: physical properties and stability of the scorodite // Hydrometallurgy. - 2009. - Vol. 96. - P. 198-98.
5 Копылов Н.И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов цветной металлургии // Цветные металлы. - 2013. - № 3. С. 30 - 34.
6 Fujita T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I. // Hydrometallurgy, - 2008. - Vol. 90. - P. 92-102.
7 Fujita T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part II. Effect of temperature and air // Hydrometallurgy. - 2008. - Vol. 90. - P. 85-91.
8 G.Y. Cai, X. Zhu, K.Z. Li, X.J. Qi, Y.G. Wei, H. Wang, F.Y. Hao. Self-enhanced and efficient removal of arsenic from waste acid using magnetite as an in situ iron donator, Water Res. 157 (2019) 269–280.
9 T. Nishimura, R.G. Robins, Crystalline phases in the system Fe(III)-As(V)-H2O at 25 ◦C, in: Second International Symposium on Iron control and disposal in Hydrometallurgy, J. Dutrizac, G.B. Harris (Eds.), Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petrolenm, Ottawa, Canada, 1996, pp. 521–534.

# ARSENIC PRECIPITATION ON THE GOLD PROCESSING ENTERPRISES WASTE

*Karimov K.A.*[1], *Tretiak M.A.*[1], *Rogozhnikov D.A.*[1]
[1]Scientific laboratory of advanced technologies for the complex processing of mineral and technogenic raw materials of non-ferrous and ferrous metals, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia
kirill_karimov07@mail.ru

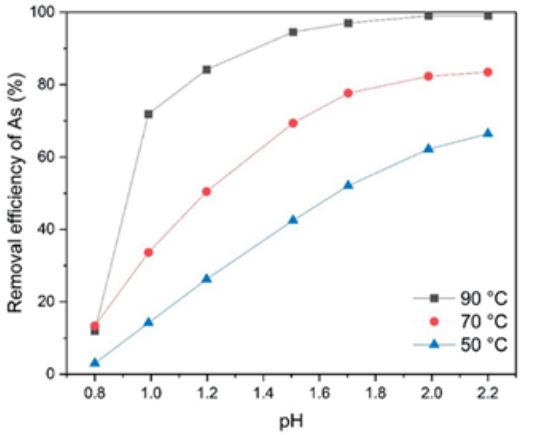
The necessity to increase the non-ferrous metals production in the conditions of decreasing mineral reserves forces industrial enterprises to involve various primary and technogenic low-grade polymetallic materials, middlings, etc. in the technological process. The general decline in the mineral material quality with the necessity to include the arsenic containing ore processing leads to large volumes of various intermediates formation that contains this highly toxic element [1].

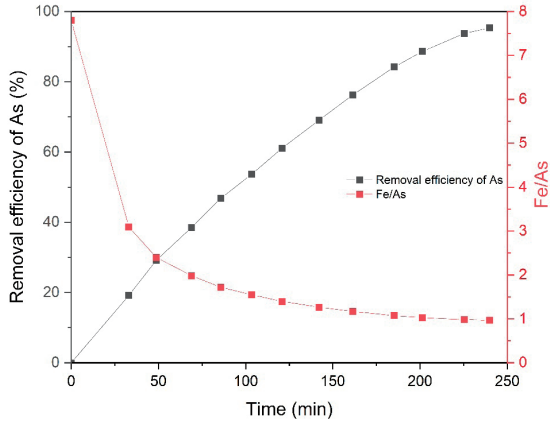
A large amount of arsenic-containing waste is formed during the processing of refractory gold-bearing concentrates, where arsenic is in the form of arsenopyrite, scorodite, tennantite, etc. Iron arsenates are formed from these materials during autoclave oxidative leaching ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, $FeAsO_4 \cdot 0{,}68\text{-}0{,}77H_2O$, $Fe(AsO_4)_x \cdot (SO_4)_y \cdot (OH)_z \cdot wH_2O$, where $0{,}36 \le x \le 0{,}69$, $0{,}19 \le y \le 0{,}5$, $0{,}55 \le z \le 0.8$ and $0{,}2 \le w \le 0{,}45$ [2,3]. In the conditioning process of cakes for the subsequent extraction of gold, solutions containing Fe (III) and As(V) are formed.

Rapid neutralization of solutions with lime is one of the simplest ways to precipitate As(III) and As(V) as iron and calcium arsenites and arsenates at pH = 3–4. Complete purification of solutions from arsenic is achieved at a molar ratio of Fe/As ≥ 3 [4]. The coprecipitation of Fe(III) and As(V) under the given conditions occurs in the form of ferrihydride, amorphous iron arsenates of poorly crystallized scorodite. These compounds are converted to alpha-goethite (α-FeOOH) over time during long-term storage and exposure to the environment, which leads to the transition of arsenic to the liquid phase [5]. Considering the high environmental hazard of arsenic, it is necessary to convert it into the form of slightly soluble low-toxic compounds. Scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) is the least soluble and most stable form of arsenic, which is important for its burial [6,7].

In the production of non-ferrous metals from arsenic-containing concentrates and secondary raw materials, solutions are often formed without iron, but containing a significant amount of arsenic. Amorphous gypsum sediments containing ferrihydrides, iron hydroxides, and iron arsenates with mole ratio Fe/As > 1 in the cake could act as a source of iron for arsenic precipitation and scorodite production.

For the precipitation of arsenic, an amorphous iron-containing gypsum cake was used from one of the gold mining enterprises operating on the technology of autoclave processing of sulfide pyrite–arsenopyrite concentrates. The cake was obtained at the stage of purification of the autoclave residue conditioning solution from arsenic (V) and iron (III) by neutralization with lime at pH = 3–4. The chemical composition of the material, %: 16,7 S; 12,1 Fe; 23,5 Ca, 1,0 C; 2,1 As. The mole ratio in the initial material is Fe/As



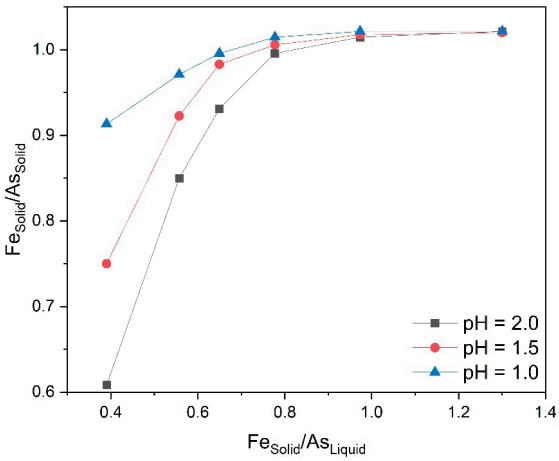




Figure 1 – The dependence of the degree of precipitation of arsenic (V) from the solution on temperature and pH

Figure 2 – The dependence of the degree of precipitation of arsenic (V) from the solution and the molar ratio of Fe / As in the cake on the duration

Figure 3 – The dependence of the molar ratio $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ in the cake after the precipitation on the initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in the solution $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$

= 7,8; in scorodite or iron arsenate, this ratio is 1, which means that this material can act as the source of iron for arsenic precipitation. Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) is the main phase in the material. Small peaks of parascorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) indicate the predominance of amorphous iron arsenates. Solution pH is one of the key parameters affecting the formation of scorodite. Therefore, the range of pH = 0,8 – 2,2 was studied to assess the effect of the process pH on the precipitation of arsenic (V) from solution. Since the effect of pH on the precipitation efficiency can decrease with a large excess of added iron, the initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in the Fe/As solution was used = 1.0. The process temperature was maintained at 90, 70, and 50 °C; the duration was limited to 240 min.

At the beginning of the precipitation process, the solution pH increased, which may be due to the interaction of calcite residues with sulfuric acid. To maintain the pH at the required level, sulfuric acid diluted 1:1 was used. The results showed that at pH = 0.8, the degree of arsenic (V) precipitation did not exceed 13 %, and the iron contained in the gypsum cake was dissolved by 85 % even at a temperature of 90 °C (Figure 1).

Increasing the pH to 1 contributes to a sharp increase in the degree of arsenic removal from the solution. Arsenic precipitation at pH = 1 and 50, 70, 90 °C was 14,7 %, 33,6 %, and 71.9 %, respectively. The maximum purification efficiency of the solution was achieved in the range pH = 2,0–2,2 and at 50, 70, 90 °C was 66,4 %, 83,5 %, 99,1 %, respectively. The optimal

precipitation parameters are pH = 1.5 and a temperature of 90 °C; wherein 95,3 % of arsenic is precipitated. Previous studies have shown that at a pH value of ≤ 1,5, the conversion of iron hydrogen arsenate to scorodite accelerates [8]. However, at low pH ≤ 1.0, phases $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5{,}5H_2O$ (kaatialaite) and $FeH_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (kamarizaite) are formed [9], which are less stable than scorodite, leading to the arsenic transition into solution upon contact with water. The study of the effect of duration on the precipitation of arsenic (V) and the Fe/As molar ratio in the cake was studied at a temperature of 90 °C, pH = 1,5. To level out the effect of a large excess of added iron, the initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in the solution Fe/As = 1,0 was used. The dependence of the degree of arsenic (V) precipitation from the solution and the Fe/As molar ratio in the cake on the duration is shown in Figure 2.

According to the graph presented in Figure 2, the degree of arsenic precipitation gradually increases over the entire time range and reaches a maximum at 240 min, which is 95,3 %. The extraction of iron into solution did not exceed 12 %. The low degree of its transition into the solution is associated with the precipitation of iron arsenates according to reaction 7. When dissolving, iron (III) interacts with arsenic (V) ions, iron arsenates are formed, which pass into the cake. As can be seen from Figure 3, the Fe/As molar ratio decreases during arsenic precipitation from 7,8 to 0,96 in 240 min, which is characteristic of parascorodite and scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), which means that the transition of arsenic to the cake is accompanied by the interaction of amorphous ferrihydrides, hydroxides, and basic sulfates iron with arsenic (V) ions with the formation of parascorodite and scorodite.

The initial concentration of arsenic (V) ions can strongly influence the Fe/As molar ratio in the cake. To determine the maximum possible amount of precipitated arsenic, experiments were carried out at a temperature of 90 °C for 200 min with different initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in solution Fe/As = 0,4 – 1.3 and pH = 1,0, 1,5, 2,0.

As shown in Figure 3, an increase in the initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in solution strongly affects their ratio in the sediment after settling. Decreasing $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$ from 1,3 to 0,4 in the solution leads to a decrease in their molar ratio in the cake from 1,02 to 0,91, 0,75, and 0,61 at pH = 1,0, 1,5, 2,0, respectively. A sharp decline of $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ for all pH values occurs at $Fe_{Solid}/As_{Liquid} \leq 0{,}65$, moreover, the higher acidity of the solution, the less pronounced the slope of the curve.

The mole ratio of iron to arsenic in parascorodite and scorodite is close to 1. An increased arsenic content in the cake relative to iron ($Fe_{Solid}/As_{Solid} < 0{,}95$) may indicate the formation of other compounds.. According to previous studies, iron arsenate $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5.5H_2O$ (kaatialaite) with a molar ratio $Fe_{Solid}/As_{Solid} = 0{,}33$ is formed only at pH ≤ 2, while with an increase in pH = 1,0 – 1,5, the hydrogen iron arsenate to scorodite or parascorodite, compounds stable in the pH range = 1,0-2,5. As shown in Figure 3, pH has the opposite effect in the present study, and as it increases, the $Fe_{Solid}/As_{Solid}$ molar ratio in the sedimentation cake decreases.

According to the research results, it can be concluded that the sediments after neutralization of solutions of gold mining enterprises can be used to precipitate arsenic. The optimum precipitation parameters are pH = 1,5, temperature

90 °C, duration 240 min., at the same time, 95,3% of arsenic passes into the precipitate.

An increase in the initial molar ratio of iron in the cake to arsenic in solution greatly affects their ratio in the sediment after precipitation. Decreasing $Fe_{Solid}/As_{Liquid}$ from 1,3 to 0,4 in the solution leads to a decrease in their molar ratio in the cake from 1,02 to 0,91, 0,75, 0,61 at pH = 1,0, 1,5, 2,0, respectively. An increased arsenic content in the cake relative to iron ($Fe_{Solid}/As_{Solid} < 0,95$) may indicate the formation of other compounds. According to previous studies, iron arsenate $Fe(H_2AsO_4)_3 \cdot 5,5H_2O$ (kaatialaite) with the molar ratio of $Fe_{Solid}/As_{Solid} = 0,33$ is formed at pH ≤ 2.

The study was financially supported by the Russian Science Foundation project № 23-29-00744.

## References

1 Antipov N.I. On the toxicity classes and the degree of danger of arsenic-containing industrial waste / Antipov N.I., Vasilyeva L.N. // Non-ferrous metals. – 1992. – Vol. 3. – P. 9-11.
2 Monhemius, A.J. Removing and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing / A.J. Monhemius, P.M. Swash // JOM. – 1999. – Vol. 51. – P. 30-33.
3 Antipov N.I. The withdrawal of arsenic from the technological cycle in the production of non-ferrous metals // Non-ferrous metals. – 1996. – Vol. 4. – P. 56-59.
4 Fujita T. Effect of pH on atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous ions: physical properties and stability of the scorodite // Hydrometallurgy. - 2009. - Vol. 96. - P. 198-98.
5 Kopylov N.I. Problems of arsenic-containing dumps of non-ferrous metallurgy // Non-ferrous metals. – 2013. – Vol. 3. – P. 30-34.
6 Fujita T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I. // Hydrometallurgy, - 2008. - Vol. 90. - P. 92-102.
7 Fujita T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part II. Effect of temperature and air // Hydrometallurgy. - 2008. - Vol. 90. - P. 85-91.
8 G.Y. Cai, X. Zhu, K.Z. Li, X.J. Qi, Y.G. Wei, H. Wang, F.Y. Hao. Self-enhanced and efficient removal of arsenic from waste acid using magnetite as an in situ iron donator, Water Res. 157 (2019) 269–280.
9 T. Nishimura, R.G. Robins, Crystalline phases in the system Fe(III)-As(V)-H2O at 25 ◦C, in: Second International Symposium on Iron control and disposal in Hydrometallurgy, J. Dutrizac, G.B. Harris (Eds.), Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petrolenm, Ottawa, Canada, 1996, pp. 521–534.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.78-88

# ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УГЛЕРОДИСТОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЖИГА АВТОКЛАВНЫХ ОСТАТКОВ

***Хасанов А.В.*[1], *Фоменко И.В.*[1]**
[1]ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
khasanov-a@gidrometall.ru

## Введение

Наиболее распространенной причиной упорности золотосодержащих руд и концентратов является тонкая диспергация золота в сульфидах [1], обычно в пирите и арсенопирите [2, 3]. В некоторых видах такого сырья содержится также природное органическое углистое вещество (также обозначаемого как углеродистое вещество (далее УВ)), обладающее способностью сорбировать находящееся в растворе золото. Это явление получило название прег-роббинг (далее ПР) [4].

В автоклавной технологии различают два вида ПР. Первый проявляет себя в процессе автоклавного выщелачивания и заключается в том, что в сильно окислительных условиях, которые имеют место в автоклаве после завершения окисления сульфидов, золото переходит в раствор в составе хлоридного комплекса, собирающегося на УВ. Второй вид ПР имеет место при цианировании автоклавного остатка и заключается в том, что золото, переходящее в раствор в виде цианистого комплекса, сорбируется на УВ и также переходит в хвосты. Первый вид ПР часто называют автоклавным (или хлоридным), второй – цианидным [5].

Процесс высокотемпературного автоклавного окисления (далее АО) (при температуре выше 200 °С) золотосульфидных материалов протекает в несколько стадий: окисление сульфидов, окисление ионов $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$. Параллельно с окислением протекают процессы образования различных вторичных фаз: гематита, арсенатов, сульфатов, смешенных арсенат-сульфатов железа и ярозитов.

Механизм ПР первого рода описывается уравнениями 1–2, в которых запускающей реакцией является окисление элементного золота соединениями железа (III) при температурах свыше 180 °С.

$$3Fe^{3+} + Au^0 + 4Cl^- = 3Fe^{2+} + [AuCl_4]^-; \quad (1)$$

$$[AuCl_4]^- + C_{org} \rightarrow C_{org}(Au) + 4Cl^-. \quad (2)$$

В уравнениях показано, что окисленное золото в растворе образует комплекс с ионами хлора, а затем сорбируется на поверхность частиц органического углерода [6]. После происходит адсорбция и последующее восстановление золота (III) на УВ до металлического состояния. При дальнейшем цианировании это золото практически не извлекается с УВ и переходит в хвосты.

Таким образом, присутствие УВ придаёт сульфидным золотосодержащим концентратам дополнительную упорность [7]. Как правило, с повышением

содержания УВ упорность возрастает, особенно упорными являются концентраты с содержанием УВ выше 1 %.

Специалистами Nietz Technologies предложена комбинированная технология переработки углеродистых золотосульфидных концентратов, предполагающая АО с последующим окислительным обжигом остатков.

Решить проблему переработки концентратов двойной упорности позволяет обжиг данного сырья. Как правило, классический обжиг золотосульфидных концентратов проводят при температуре 600–700 °С [8], при данных температурах происходит полное окисление сульфидов и УВ. Область применения обжига ограничивается по экологическим соображениям и из-за недостаточно высокого извлечения золота. Применение обжига подразумевает создание сложных и дорогостоящих систем газоочистки. Основная реакция окислительного обжига – это сгорание органического углерода до углекислого газа.

Автоклавная технология по сравнению с классическим обжигом сульфидных золотосодержащих руд и кон-

**Таблица 1 – Характеристика исходного концентрата**

| Проба, № | E(Au) RIP, % | Содержание компонентов, % | | | | | | | | $Au/S^{2-}$ | $Au/C_{орг}$ | $FeS_2$, % | FeAsS, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Au, г/т | $C_{общ}$ | $C_{граф}$ | $C_{орг}$ | As | Fe | $S_{общ}$ | $S_{SO4}$ | ед. | ед. | | |
| Малоуглеродистые | | | | | | | | | | | | | |
| К1 | 5,4 | 30,8 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 13,2 | 26,9 | 26,5 | 0,1 | 1,2 | 110 | 36 | 29 |
| К2 | 66,9 | 35,8 | 0,5 | 0,1 | 0,4 | 7,5 | 31,2 | 31,1 | 0,6 | 1,2 | 94 | 51 | 16 |
| К3 | 43,9 | 38,0 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 6,6 | 29,8 | 30,2 | 0,0 | 1,3 | 182 | 55 | 3 |
| К4 | 2,1 | 25,3 | 0,9 | 0,4 | 0,3 | 12,4 | 26,8 | 23,6 | 0,4 | 1,1 | 100 | 34 | 27 |
| Среднеуглеродистые | | | | | | | | | | | | | |
| К5 | 34,0 | 215,0 | 1,0 | 0,2 | 0,8 | 14,7 | 28,0 | 24,6 | 0,1 | 8,8 | 285 | 34 | 32 |
| К6 | 40,1 | 23,5 | 1,2 | 0,2 | 1,0 | 19,6 | 27,5 | 21,8 | 0,1 | 1,1 | 22 | 23 | 43 |
| К7 | 88,9 | 90,2 | 1,6 | 0,4 | 1,1 | 0,8 | 26,5 | 27,8 | 0,7 | 3,3 | 83 | 50 | 2 |
| Высокоуглеродистые | | | | | | | | | | | | | |
| К8 | 69,9 | 25,9 | 2,9 | 0,5 | 2,4 | 9,2 | 25,6 | 23,1 | 0,2 | 1,1 | 11 | 36 | 20 |
| К9 | 27,1 | 84,8 | 3,0 | 0,8 | 2,6 | 6,5 | 14,7 | 12,6 | 0,2 | 6,8 | 32 | 18 | 14 |
| К10 | 21,6 | 33,4 | 2,9 | 0,2 | 2,5 | 2,5 | 21,2 | 17,6 | 0,4 | 1,9 | 13 | 30 | 6 |
| К11 | 63,8 | 40,9 | 3,6 | 0,5 | 2,9 | 1,9 | 19,5 | 19,4 | 0,1 | 2,1 | 12 | 34 | 4 |
| К12 | 0,0 | 83,0 | 3,9 | 1,0 | 2,4 | 9,1 | 19,5 | 17,5 | 0,1 | 4,8 | 34 | 25 | 20 |
| К13 | 80,3 | 45,1 | 4,1 | 0,2 | 3,3 | 4,0 | 16,4 | 17,8 | 0,2 | 2,6 | 14 | 28 | 9 |
| К14 | 63,6 | 27,4 | 9,5 | 4,3 | 5,0 | 0,7 | 20,7 | 21,3 | 0,3 | 1,3 | 6 | 39 | 1 |

Примечание: E(Au) – извлечение золота, RIP – сорбционное цианирование.

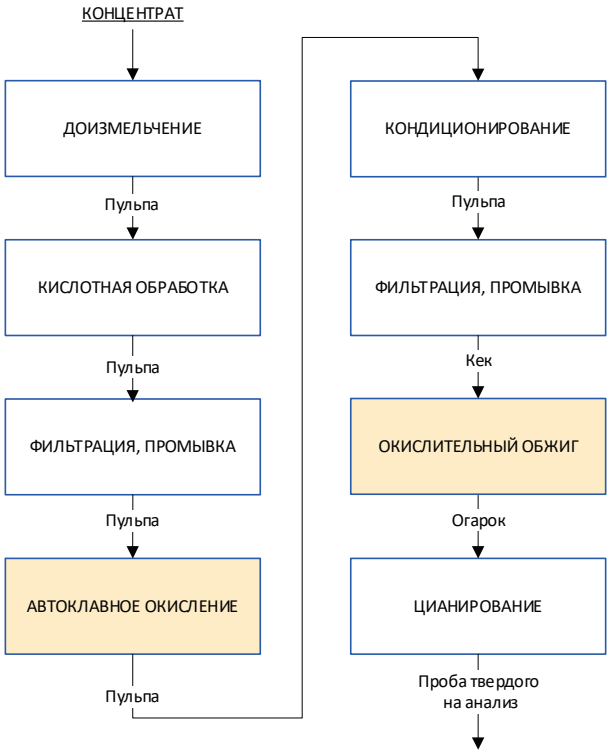



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема лабораторных исследований

центратов является более экологичным методом переработки упорного сырья, главным фактором экологичности является отсутствие газовых выбросов соединений мышьяка и серы. Мышьяк выводится в виде малотоксичного арсената железа, сброс которого возможен в хвостохранилище [1]. Последовательное использование данных технологий позволит, во время автоклавного выщелачивания получить кек с более прочными соединениями серы и мышьяка, чем в исходном концентрате, а обжиг удалить значительное количество УВ из кека АО, мешающего извлечению золота.

## Исходные материалы и методика проведения экспериментов

В рамках работы для исследований было использовано 14 различных концентратов, химический анализ которых представлен в таблице 1. На основании данных химического анализа были рассчитаны минералогические составы концентратов. Основными золотосодержащими сульфидами являются пирит и арсенопирит. Представленные концентраты, существенно отличающиеся по многим характеристикам: цианируемое золото, содержание органического углерода, мышьяка, золота, а также таких показателей как $Au/S^{2-}$ и Au/Сорг. Технологические трудности с извлечением золота из концентратов двойной упорности существенно зависят от содержания органического углерода в перерабатываемом сырье. Концентраты поделили на три группы: малоуглеродистые ($C_{орг}$ до 0,5 %), среднеуглеродистые ($C_{орг}$ от 0,5 до 1,5 %) и высокоуглеродистые ($C_{орг}$>1,5 %).

Доля цианируемого золота по технологии RIP для исходных концентратов основной части исследованных кон-

центратов двойной упорности не превышает 70 % (таблица 1), но есть и существенные различия. Например, для концентрата К12 извлечение золота на сорбент составило 0 %, тогда как из концентрата К7 88,9 %. Принципиальная технологическая схема проведения лабораторных исследований представлена на рисунке 1.

Перед автоклавным окислением концентрат подвергали измельчению до крупности, соответствующей содержанию 5–10 % класса частиц более 45 мкм и обработке раствором серной кислоты для удаления присутствующих в них карбонатов. Автоклавное окисление проводили в титановом автоклаве фирмы Premex емкостью 1,2 л при температуре 225 °С и парциальном давлении кислорода 5 бар до полного прекращения потребления кислорода. В качестве окислителя использовали кислород из баллонов (содержание кислорода 99,5 %). По истечении потребления кислорода пульпу охлаждали, и она подвергалась кондиционированию при температуре 95 °С в течение 120 минут. После пульпу фильтровали и промывали, раствор сдавали в анализ. Часть кека сдавали в анализ, остаток подвергался окислительному обжигу.

Обжиг проводили в лабораторной трубчатой вращающейся печи. В экспериментах с дополнительной подачей

**Таблица 2 – Основные результаты опытов АО и обжига**

| Проба,№ | АО | | | | Обжиг без окислителя | | | Обжиг с окислителем | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bs, % | Bc, % | Au(хц), г/т | E(Au), % | Bc, % | Au(хц), г/т | E(Au), % | Bc, % | Au(хц), г/т | E(Au), % |
| К1 | 100,0 | 36,8 | 3,7 | 93,3 | 77,6 | 1,9 | 96,1 | 78,7 | 1,0 | 98,0 |
| К2 | 99,4 | 22,4 | 10,1 | 90,5 | 76,4 | 0,6 | 99,5 | 89,4 | 0,5 | 99,6 |
| К3 | 99,9 | 44,1 | 15,2 | 86,8 | 67,5 | 2,5 | 97,3 | 83,7 | 0,9 | 99,1 |
| К4 | 100,0 | 29,3 | 4,1 | 89,6 | 58,8 | 1,0 | 98,0 | 68,6 | 0,8 | 98,3 |
| К5 | 99,9 | 5,8 | 7,6 | 97,8 | 89,0 | 3,2 | 99,1 | 92,3 | 3,2 | 99,1 |
| К6 | 99,8 | 13,9 | 6,2 | 80,4 | 83,0 | 5,2 | 83,3 | 87,9 | 8,0 | 75,0 |
| К7 | 100,0 | 28,6 | 6,5 | 96,7 | 81,8 | 8,9 | 95,7 | 97,0 | 1,1 | 99,6 |
| К8 | 100,0 | 6,5 | 5,9 | 85,0 | нд | нд | нд | 85,1 | 1,1 | 99,0 |
| К9 | 99,6 | 6,8 | 16,7 | 84,8 | 71,6 | 6,8 | 94,1 | 97,1 | 1,0 | 99,2 |
| К10 | 99,9 | 9,0 | 7,2 | 85,0 | 86,8 | 5,9 | 89,0 | 97,5 | 0,4 | 99,4 |
| К11 | 98,6 | 5,2 | 15,4 | 76,0 | 74,5 | 15,8 | 77,8 | 94,9 | 0,5 | 99,2 |
| К12 | 100,0 | 5,3 | 13,2 | 87,7 | 50,0 | 28,3 | 76,7 | 93,0 | 3,1 | 97,5 |
| К13 | 98,8 | 13,1 | 18,7 | 69,9 | 59,5 | 30,7 | 57,7 | 98,1 | 2,2 | 97,2 |
| К14 | 100,0 | 3,8 | 14,7 | 65,8 | 36,8 | 29,6 | 37,6 | 87,6 | 9,5 | 77,3 |

Примечание: E(Au) – извлечение золота, Au(хц) – золото в хвостах цианирования, Bc – степень удаления углерода.

окислителя источником кислорода был концентратор фирмы «Bitmos» oxy 6000, чистота кислорода составляла 95 % при расходе 1-2 л/мин. После окончания времени обжига и остывания реактора материал выгружали, растирали и усредняли. Часть материала передавали в анализ, основную массу отправляли на цианирование. Сорбционное цианирование проводили по стандартным методикам с использованием ионообменной смолы Purogold (5 % от объёма жидкой фазы), время 24 часа, массовая концентрация твёрдого 20 %, концентрация цианида в жидкой фазе поддерживалось равной 2 г/л, pH пульпы 10,5-11,0. По завершении цианирования сорбент отделяли, пульпу фильтровали и промывали, твердый остаток сушили и отправляли на пробирный и химический анализ.

## Результаты исследований и их обсуждение

### Исследования влияния окислительного обжига

В первой серии опытов изучали влияние обжига кека АО на извлечение золота и степень удаления УВ. Параметры АО описаны выше в методике исследований. Обжиг проводили при следующих параметрах: температура – 500 °С, время пребывания материала в печи – 1 час, в опытах с подачей окислителя расход кислорода был равен 1 л/мин. Основные показатели и результаты экспериментов представлены в таблице 2.

АО с последующим обжигом без окислителя позволяет достаточно глубоко (выше 70 %) разложить углеродистое вещество (таблица 2), однако для некоторых материалов (К3–4, К12–14) степень удаления углерода составила всего 30–70 %. Из представленных результатов, видно, что для большинства концентратов наблюдается прирост в извлечении золота, однако для высокоуглеродистых материалов (К12–14) происходит снижение извлечения. Предполагается, что в процессе обжига часть углерода удаляется, но оставшаяся его часть активируется и его сорбционная активность по отношению к золото-цианидному комплексу существенно увеличивается.

Проведение обжига с кислородом положительно влияет на разложение УВ и как следствие увеличивается извлечение золота. Особенно это заметно на высокоуглеродистых материалах (К11–14), где прирост в извлечении может составлять десятки процентов. Однако для концентрата К14, при данных условиях обжига, степень удаления углерода составила 88 %, извлечение золота 77 %. Данный материал характеризуется существенно большим содержанием УВ (около 9,5 %), для качественного удаления которого требуется увеличение продолжительности обжига. Так же обращает на себя внимание среднеуглеродистый ($C_{орг}$ – 1 %) концентрат К6, для которого извлечение не превышает 80 % при максимальной степени разложения углерода 88 %. По-видимому, упорность золота для данного материала не связана с сульфидными минералами или УВ.

## Заключение

Технология обжига автоклавных остатков характеризуется высокими и устойчивыми показателями извлечения золота (более 97 %) даже при существенном колебании содержания УВ в исходных концентратах. Количественное разложение УВ достигается при обжиге в окислительной атмосфере. Для большинства исследованных концентратов

достигнуты высокие показатели извлечения золота (более 97 %) при следующих параметрах обжига: температура 500 °С, продолжительность 1 час, расход $O_2$ – 1 л/мин.

Технология позволяет перерабатывать концентраты практически с любым содержанием УВ при высоких показателях извлечения Au, т.к. обеспечивает глубокое его удаление.

## Список литературы


1 Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев, М.И. Калашникова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т. 1. 376 с.
2 Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008. 528 с.
3 Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical investigation of gold ores // Advances in gold ore processing. Ed. M.D. Adams. Development in mineral processing 15. Series ed. B.A. Wills. Elsevier. 2005. P. 21–72.
4 Fomenko I.V. Pressure oxidation of double refractory gold concentrates/ I.V. Fomenko, P.V. Zaitsev, L.V. Chugaev, Ya.M. Shneerson // ALTA 2013. – Perth. – 2013.
5 J. D. Miller, R.-Y. Wan, X. Diaz. Preg-robbing Gold Ores // Developments in Mineral Processing, 2005. Vol. 15. P. 937-972.
6 Зайцев П.В. Особенности автоклавного окисления золотосульфидных углеродсодержащих концентратов в присутствии хлоридов // Цветные Металлы. 2014. Vol. 4. P. 11–15.
7 Thomas K. G., Pearson M. S. Pressure oxidation overview. Gold Ore Processing: Project Development and Operations. 2nd edn. Elsevier, Amsterdam. 2016. Chapter 21. pp. 341–358.

# INCREASING THE EXTRACTION OF GOLD FROM CARBONACEOUS RAW MATERIALS USING THE ROASTING OF AUTOCLAVE RESIDUES

*Khasanov A.V.*[1], *Fomenko I.V.*[1]
[1]Nietz Technologies, St. Petersburg, Russian Federation
khasanov-a@gidrometall.ru

## Introduction

The most common reason for the persistence of gold-bearing ores and concentrates is the fine dispersion of gold in sulfides [1], usually in pyrite and arsenopyrite [2, 3]. Some types of such raw materials also contain natural organic carbonaceous matter (also referred to as carbonaceous matter (farther CM)), which has the ability to sorb gold in solution. This phenomenon is called preg-robbing (farther PR) [4].

In autoclave technology, there are two types of PR. The first one manifests itself in the process of autoclave leaching and consists in the fact that under highly oxidizing conditions that occur in the autoclave after the oxidation of sulfides is completed, gold passes into a solution as part of a chloride complex collected on CM. The second type of PR occurs during cyanidation of the autoclave residue and consists in the fact that gold, which passes into the solution in the form of a cyanide complex, is sorbed on CM and also passes into tailings. The first type of PR is often called autoclave (or chloride), the second – cyanide [5].

The process of high-temperature autoclave pressure oxidation (farther PO) (at temperatures above 200 °C) of gold sulfide materials proceeds in several stages: oxidation of sulfides, oxidation of $Fe^{2+}$ ions to $Fe^{3+}$. In parallel with oxidation, the processes of formation of various secondary phases occur: hematite, arsenates, sulfates, mixed arsenate-sulfates of iron and jarosites.

The mechanism of PR of the first kind is described by equations 1-2, in which the triggering reaction is the oxidation of elemental gold by iron (III) compounds at temperatures above 180 °C.

$$3Fe^{3+} + Au^0 + 4Cl^- = 3Fe^{2+} + [AuCl_4]^-; \quad (1)$$

$$[AuCl_4]^- + C_{org} \rightarrow C_{org}(Au) + 4Cl^-. \quad (2)$$

The equations show that oxidized gold in solution forms a complex with chlorine ions, and then is sorbed onto the surface of organic carbon particles [6]. After that, adsorption and subsequent reduction of gold (III) on CM to a metallic state occurs. With further cyanidation, this gold is practically not extracted from the CM and passes into the tails.

Thus, the presence of CM gives sulfide gold-containing concentrates additional persistence [7]. As a rule, with an increase in the content of CM, persistence increases, especially concentrates with a content of HC above 1% are persistent.

Nietz Technologies specialists have proposed a combined technology for processing carbonaceous gold sulfide concentrates, involving PO followed by oxidative firing of residues.

Roasting of this raw material allows to solve the problem of processing concentrates of double persistence. As a rule, the classical roasting of gold sulfide concentrates is carried out at a temperature of 600-700 °C

**Table 1 – Characteristics of the initial concentrate**

| Material, № | E(Au) RIP, % | Content of components, % | | | | | | | | $Au/S^{2-}$ | $Au/C_{opr}$ | $FeS_2$, % | FeAsS, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Au, г/т | $C_{total}$ | $C_{gr}$ | $C_{org}$ | As | Fe | $S_{total}$ | $S_{SO4}$ | un. | un. | | |
| Low - carbon | | | | | | | | | | | | | |
| K1 | 5,4 | 30,8 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 13,2 | 26,9 | 26,5 | 0,1 | 1,2 | 110 | 36 | 29 |
| K2 | 66,9 | 35,8 | 0,5 | 0,1 | 0,4 | 7,5 | 31,2 | 31,1 | 0,6 | 1,2 | 94 | 51 | 16 |
| K3 | 43,9 | 38,0 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 6,6 | 29,8 | 30,2 | 0,0 | 1,3 | 182 | 55 | 3 |
| K4 | 2,1 | 25,3 | 0,9 | 0,4 | 0,3 | 12,4 | 26,8 | 23,6 | 0,4 | 1,1 | 100 | 34 | 27 |
| Medium carbon | | | | | | | | | | | | | |
| K5 | 34,0 | 215,0 | 1,0 | 0,2 | 0,8 | 14,7 | 28,0 | 24,6 | 0,1 | 8,8 | 285 | 34 | 32 |
| K6 | 40,1 | 23,5 | 1,2 | 0,2 | 1,0 | 19,6 | 27,5 | 21,8 | 0,1 | 1,1 | 22 | 23 | 43 |
| K7 | 88,9 | 90,2 | 1,6 | 0,4 | 1,1 | 0,8 | 26,5 | 27,8 | 0,7 | 3,3 | 83 | 50 | 2 |
| High - carbon | | | | | | | | | | | | | |
| K8 | 69,9 | 25,9 | 2,9 | 0,5 | 2,4 | 9,2 | 25,6 | 23,1 | 0,2 | 1,1 | 11 | 36 | 20 |
| K9 | 27,1 | 84,8 | 3,0 | 0,8 | 2,6 | 6,5 | 14,7 | 12,6 | 0,2 | 6,8 | 32 | 18 | 14 |
| K10 | 21,6 | 33,4 | 2,9 | 0,2 | 2,5 | 2,5 | 21,2 | 17,6 | 0,4 | 1,9 | 13 | 30 | 6 |
| K11 | 63,8 | 40,9 | 3,6 | 0,5 | 2,9 | 1,9 | 19,5 | 19,4 | 0,1 | 2,1 | 12 | 34 | 4 |
| K12 | 0,0 | 83,0 | 3,9 | 1,0 | 2,4 | 9,1 | 19,5 | 17,5 | 0,1 | 4,8 | 34 | 25 | 20 |
| K13 | 80,3 | 45,1 | 4,1 | 0,2 | 3,3 | 4,0 | 16,4 | 17,8 | 0,2 | 2,6 | 14 | 28 | 9 |
| K14 | 63,6 | 27,4 | 9,5 | 4,3 | 5,0 | 0,7 | 20,7 | 21,3 | 0,3 | 1,3 | 6 | 39 | 1 |

Note: E(Au) – gold extraction, RIP – sorption cyanidation.

[8], at these temperatures, complete oxidation of sulfides and hydrocarbons occurs. The scope of application of roasting is limited for environmental reasons and due to insufficient gold recovery. The use of firing involves the creation of complex and expensive gas purification systems. The main reaction of oxidative firing is the combustion of organic carbon to carbon dioxide.

Autoclave technology is a more environmentally friendly method of processing stubborn raw materials in comparison with the classical roasting of sulfide gold-bearing ores and concentrates, the main factor of environmental friendliness is the absence of gas emissions of arsenic and sulfur compounds. Arsenic is excreted in the form of low-toxic iron arsenate, which can be discharged into a tailings dump [1]. Consistent use of these technologies will allow, during autoclave leaching, to obtain a cake with stronger sulfur and arsenic compounds than in the original concentrate, and firing will remove a significant amount of CM from the cake PO, which prevents the extraction of gold.

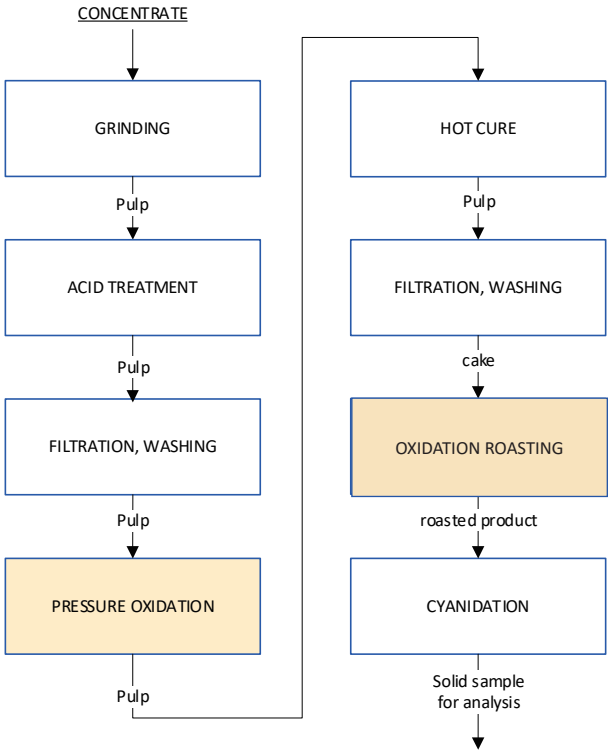



Figure 1 – Basic technological scheme of laboratory research

## Source materials and methods of conducting experiments

As part of the work, 14 different concentrates were used for research, the chemical analysis of which is presented in Table 1.

Based on the chemical analysis data, the mineralogical compositions of the concentrates were calculated. The main gold-bearing sulfides are pyrite and arsenopyrite. The presented concentrates differ significantly in many characteristics: cyanized gold, the content of organic carbon, arsenic, gold, as well as indicators such as $Au/S^{2-}$ and $Au/C_{org}$. Technological difficulties in extracting gold from double-tenacity concentrates significantly depend on the content of organic carbon in the processed raw materials. Concentrates were divided into three groups: low-carbon ($C_{org}$ up to 0.5 %), medium-carbon (With org from 0.5 to 1.5 %) and high-carbon ($C_{org}$ >1.5 %).

The proportion of cyanized gold according to RIP technology for the initial concentrates of the main part of the studied double-tenacity concentrates does not exceed 70 % (Table 1), but there are also significant differences. For example, for concentrate K12, gold extraction to the sorbent was 0 %, whereas from concentrate K7 88.9 %. The basic technological scheme of laboratory research is shown in Figure 1.

Before autoclave oxidation, the concentrate was crushed to a size corresponding to the content of 5-10 % of the particle class of more than 45 microns and treated with a solution of sulfuric acid to remove the carbonates present in them. Autoclave oxidation was carried out in a Premex titanium autoclave with a capacity of 1.2 liters at a temperature of 225 °C and a partial oxygen pressure of 5 bar until oxygen consumption was completely stopped. Oxygen from cylinders (oxygen content 99.5 %) was used as an oxidizer. After the

expiration of oxygen consumption, the pulp was cooled and it was conditioned at a temperature of 95 °C for 120 minutes. After the pulp was filtered and washed, the solution was analyzed. Part of the cake was analyzed, the remainder was subjected to oxidative firing.

Firing was carried out in a laboratory tubular rotary kiln. In experiments with additional oxidizer supply, the oxygen source was a Bitmos oxy 6000 concentrator, oxygen purity was 95 % at a flow rate of 1-2 liters/min. After the end of the firing and cooling time of the reactor, the material was unloaded, ground and averaged. Part of the material was transferred to analysis, the bulk was sent for cyanidation. Sorption cyanidation was carried out according to standard methods using Purogold ion exchange resin (5 % of the volume of the liquid phase), the time was 24 hours, the mass concentration of the solid was 20 %, the concentration of cyanide in the liquid phase was maintained equal to 2 g/l, the pH of the pulp was 10.5-11.0. After completion of cyanidation, the sorbent was separated, the pulp was filtered and washed, the solid residue was dried and sent for assay and chemical analysis.

**Table 2 – Main results of AO and firing experiments**

| Material, № | PO | | | | Roasting without oxidizer | | | Firing with an oxidizer | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bs, % | Bc, % | Au(ct), г/т | E(Au), % | Bc, % | Au(ct), г/т | E(Au), % | Bc, % | Au(ct), г/т | E(Au), % |
| K1 | 100,0 | 36,8 | 3,7 | 93,3 | 77,6 | 1,9 | 96,1 | 78,7 | 1,0 | 98,0 |
| K2 | 99,4 | 22,4 | 10,1 | 90,5 | 76,4 | 0,6 | 99,5 | 89,4 | 0,5 | 99,6 |
| K3 | 99,9 | 44,1 | 15,2 | 86,8 | 67,5 | 2,5 | 97,3 | 83,7 | 0,9 | 99,1 |
| K4 | 100,0 | 29,3 | 4,1 | 89,6 | 58,8 | 1,0 | 98,0 | 68,6 | 0,8 | 98,3 |
| K5 | 99,9 | 5,8 | 7,6 | 97,8 | 89,0 | 3,2 | 99,1 | 92,3 | 3,2 | 99,1 |
| K6 | 99,8 | 13,9 | 6,2 | 80,4 | 83,0 | 5,2 | 83,3 | 87,9 | 8,0 | 75,0 |
| K7 | 100,0 | 28,6 | 6,5 | 96,7 | 81,8 | 8,9 | 95,7 | 97,0 | 1,1 | 99,6 |
| K8 | 100,0 | 6,5 | 5,9 | 85,0 | - | - | - | 85,1 | 1,1 | 99,0 |
| K9 | 99,6 | 6,8 | 16,7 | 84,8 | 71,6 | 6,8 | 94,1 | 97,1 | 1,0 | 99,2 |
| K10 | 99,9 | 9,0 | 7,2 | 85,0 | 86,8 | 5,9 | 89,0 | 97,5 | 0,4 | 99,4 |
| K11 | 98,6 | 5,2 | 15,4 | 76,0 | 74,5 | 15,8 | 77,8 | 94,9 | 0,5 | 99,2 |
| K12 | 100,0 | 5,3 | 13,2 | 87,7 | 50,0 | 28,3 | 76,7 | 93,0 | 3,1 | 97,5 |
| K13 | 98,8 | 13,1 | 18,7 | 69,9 | 59,5 | 30,7 | 57,7 | 98,1 | 2,2 | 97,2 |
| K14 | 100,0 | 3,8 | 14,7 | 65,8 | 36,8 | 29,6 | 37,6 | 87,6 | 9,5 | 77,3 |

Note: E(Au) – gold extraction, Au(ct) – gold in cyanidation tailings, Bc – degree of carbon removal.

## Research results and their discussion

In the first series of experiments, the effect of roasting cake PO on the extraction of gold and the degree of removal of CM was studied. PO parameters are described above in the research methodology. Firing was carried out at the following parameters: temperature – 500 °C, the residence time of the material in the furnace – 1 hour, in experiments with the supply of an oxidizer, oxygen consumption was equal to 1 liters/min. The main indicators and experimental results are presented in Table 2.

PO with subsequent firing without an oxidizer allows the carbonaceous substance to decompose sufficiently deeply (above 70 %) (Table 2), however, for some materials (K3–4, K12–14), the degree of carbon removal was only 30-70 %. From the presented results, it can be seen that for most concentrates there is an increase in gold extraction, but for high–carbon materials (K12–14) there is a decrease in extraction. It is assumed that during the firing process, part of the carbon is removed, but the remaining part of it is activated and its sorption activity with respect to the gold-cyanide complex increases significantly.

Firing with oxygen has a positive effect on the decomposition of hydrocarbons and, as a result, gold extraction increases. This is especially noticeable on high–carbon materials (K11-14), where the increase in extraction can be tens of percent. However, for concentrate K14, under these firing conditions, the degree of carbon removal was 88 %, gold recovery 77 %. This material is characterized by a significantly high content of CM (about 9.5 %), for the qualitative removal of which an increase in the duration of firing is required. Also noteworthy is the medium–carbon ($C_{org}$ – 1 %) concentrate K6, for which the extraction does not exceed 80 % with a maximum degree of carbon decomposition of 88 %. Apparently, the persistence of gold for this material is not related to sulfide minerals or hydrocarbons.

## Conclusion

The technology of firing autoclave residues is characterized by high and stable gold recovery rates (more than 97 %) even with a significant fluctuation in the content of CM in the initial concentrates. Quantitative decomposition of CM is achieved by firing in an oxidizing atmosphere. For most of the concentrates studied, high gold recovery rates (more than 97%) were achieved with the following firing parameters: temperature 500 °C, duration 1 hour, consumption $O_2$ – 1 liters/min.

The technology allows processing concentrates with almost any content of CM at high rates of Au extraction, because it provides deep removal.

## References


1 Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals / S.S. Naboychenko, Y.M. Schneerson, L.V. Chugaev, M.I. Kalashnikova. Yekaterinburg: GOU VPO UGTU-UPI, 2008. Vol. 1. 376

2 Meretukov M.A. Gold: chemistry, mineralogy, metallurgy. M.: Publishing House "Ore and metals", 2008. 528 p.

3 Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical investigation of gold ores // Advances in gold ore processing. Ed. M.D. Adams. Development in mineral processing 15. Series ed. B.A. Wills. Elsevier. 2005. P. 21–72.

4 Fomenko I.V. Pressure oxidation of double refractory gold concentrates/ I.V. Fomenko, P.V. Zaitsev, L.V. Chugaev, Ya.M. Shneerson // ALTA 2013. – Perth. – 2013.

5 J. D. Miller, R.-Y. Wan, X. Diaz. Preg-robbing Gold Ores // Developments in Mineral Processing, 2005. Vol. 15. P. 937-972.

6 Zaitsev P.V. Features of autoclave oxidation of gold sulfide carbon-containing concentrates in the presence of chlorides // Non-ferrous Metals. 2014.Vol. 4. P. 11–15.

7 Thomas K. G., Pearson M. S. Pressure oxidation overview. Gold Ore Processing: Project Development and Operations. 2nd edn. Elsevier, Amsterdam. 2016. Chapter 21. pp. 341–358.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.89-91

# ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕЛЛУРА

*Максименко В.В.[1], Проскурякова И.А.[1], Антропов С.А.[1], Орлов С.С.[1], Миних С.С.[1]*

[1]Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск» (АО «Полюс Красноярск»), г. Красноярск, РФ

Среди различных видов упорного золотосодержащего сырья особе место занимают золототеллуристые руды. Их особенность связана с тем, что они ограниченно распространены в природе, но при этом требуют применения специальных методов обогащения. По классификации Лодейщикова В.В. данное минеральное сырье относится к категории упорных руд типа В, что означает присутствие примесей, которые при цианировании оказывают химическую депрессию золота.

В мире существует несколько золототеллуристых месторождений: Калгурли (Австралия), Грейт Боулдер (Австралия), Эмперор (Фиджи), Чульбаткан (Россия) и др. Минеральные формы ассоциации теллура с золотом разнообразны, основную ценность представляет калаверит $AuTe_2$, растворение которого в щелочных цианистых растворах протекает по реакции:

$$2AuTe_2 + 4CN^- + 6OH^- + 4.5O_2 = 2Au(CN)_2^- + 4TeO_3^{2-} + 3H_2O$$

Теллур не образует комплексов с цианидом и вступает в реакцию с щелочью. Извлечение золота из сырья, содержащего калаверит и другие формы теллуристого золота, сопровождается дополнительным расходом окислителя и других реагентов, а кроме того пассивацией поверхности золота пленками образованных соединений теллура.

Для снижения негативного влияния теллура при переработке минерального золотосодержащего сырья требуются специальные методы обработки.

Одним из известных методов является применение ультратонкого измельчения, позволяющего вскрыть упорные минералы и увеличить удельную площадь поверхности материала [1].

Также для вскрытия упорного сырья используются методы автоклавного или бактериального окислений, что обеспечивает высокую эффективность процесса, а в случае автоклавного окисления и увеличение скорости течения реакций.

Помимо указанных методов, которые связаны с физическим разрушением материала посредством измельчения или разложения с помощью высокого давления и температуры, существуют ряд методов, основанных на химическом разрушении сырья. В частности, использование гипохлорита кальция позволяет разделить получение теллура и золота в процессе переработки [1]. Однако недостатком данного метода является внедрение дополнительных операций, усложняющих технологию и требующих дополнительных затрат. Другим известным способом, показавшим свою эффективность в лабораторных исследованиях, является бромцианистое и тиосульфатное выщелачивание [2]. Однако использование бромциана

сопряжено с рисками, так как соединение является ядовитым. В целом данный подход малоизучен и сложен с точки зрения проведения.

На сегодняшний момент в Исследовательском центре АО «Полюс Красноярск» разрабатывается технология переработки минерального сырья месторождения «Чульбаткан», которое также относится к золототеллуристым рудам.

## Список литературы


1 Adams, M.D. Gold Ore Processing: Project Development and Operations / M.D. Adams/ - Amsterdam, Netherlands ; Cambridge, MA : Elsevier Science, 2016. - 1040 p.

2 Zhang, J., Processing technologies for gold-telluride ores / J. Zhang, Y. Zhang [et al] // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. - 2010. - 17. - PP. 1-10.

# SPECIFICS OF PROCESSING HIGH-TELLURIUM GOLD ORES

*Maksimenko V.V.[1], Proskuryakova I.A.[1], Antropov S.A.[1], Orlov S.S.[1], Minikh S.S.[1]*
[1] Polyus Krasnoyarsk Research Center (Polyus Krasnoyarsk JSC),
Krasnoyarsk, Russian Federation

Tellurium-bearing gold ore is an important type of refractory material. Its specifics are driven by its limited occurrence in nature and the need for special processing methods. According to the classification provided by V.V. Lodeyshchikov, this material is a type C refractory ore containing impurities causing chemical gold depression during cyanide leaching.

There are several tellurium-bearing gold deposits around the world, including Kalgoorlie (Australia), Great Boulder (Australia), Emperor (Fiji), and Chulbatkan (Russia). Mineral associations of gold with tellurium take various forms, with calaverite ($AuTe_2$) being of the highest value. Calaverite will leach in cyanide solutions under the following reaction formula:

$$2AuTe_2 + 4CN^- + 6OH^- + 4.5O_2 = \\ = 2Au(CN)_2 + 4TeO_3^{2-} + 3H_2O$$

Tellurium does not form any cyanide complexes and reacts with alkali. The process of extracting gold from calaverite-bearing ore or other Au-Te complexes consumes additional oxidizing agents and other reagents and is associated with gold surface passivation due to the formation of tellurium-compound layers.

Special processing methods are required to reduce the adverse impact of tellurium on the gold-bearing ore treatment process.

Ultra-fine grinding is one of the known methods for extracting refractory minerals and increasing the specific surface area [1].

Pressure oxidation (POX) and bacterial oxidation (BIO) are also used to extract refractory minerals. These result in high process efficiency as well as a higher POX reaction rate.

In addition to these methods, which involve the physical destruction of ore in the course of grinding or digestion under high pressure and temperature, there are several methods based on chemical degradation. In particular, the addition of calcium hypochlorite makes it possible to separate the production of tellurium and gold in ore processing [1]. However, a downside to this method is the implementation of additional operations that contribute to higher process complexity and additional costs. Bromocyanide treatment and thiosulfate leaching are other known methods with proven laboratory-level efficiency [2]. The addition of bromocyanide causes risks since the compound is poisonous. Overall, this approach is insufficiently studied and complex in terms of practicality.

Polyus Krasnoyarsk Research Center is currently developing the processing pattern for the Chulbatkan deposit ore, which is classified as tellurium-bearing gold ore.

## References

1 Adams, M.D. Gold Ore Processing: Project Development and Operations / M.D. Adams/ - Amsterdam: Elsevier Science, 2016. - 1040 p.
2 Zhang, J., Processing technologies for gold-telluride ores / J. Zhang, Y. Zhang [et al] // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. - 2010. - 17. - PP. 1-10.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.92-106

# ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ПИРРОТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

***Григорьева В.А.***
АО «НПО «РИВС», г. Санкт-Петербург, Россия
viktoriia.grigoreva98@mail.ru

Цианирование по-прежнему остается одним из наиболее распространенных способов извлечения золота, несмотря на ужесточение экологических требований.

Около 25 % общемировых запасов золота представлены упорными (трудноцианируемыми) рудами (рис. 1), а том числе золотосульфидными с высоким содержанием серы.

Месторождения золотоносных руд характеризуются разнообразием вещественного состава. Поиск рентабельного способа переработки золотосодержащих руд неразрывно связан с комплексом исследований, направленных на изучение состава руды, форм нахождения полезных компонентов, включая оценку влияния примесных элементов на процесс прямого извлечения золота, либо обогащения руды.

Активное применение в промышленности нашли технологии кондиционирования (подготовки) сырья перед цианированием, включающие в себя операции сверхтонкого измельчения, окислительного атмосферного вскрытия, обжига, бактериального и автоклавного окисления, а также комбинирования этих операций.

В докладе рассмотрены особенности поведения пирротина в условиях предварительной обработки, цианидного выщелачивания, освещены общеизвестные технические решения по по-

Рисунок 1 – Распределение МСБ золота

давлению негативного влияния данного минерала. Приводятся результаты исследований, направленных на изучение особенностей вещественного состава, а также экспериментальные данные, полученные при оценке влияния следующих факторов на процесс цианирования: уровня водородного показателя, добавки свинецсодержащих соединений, применения предварительной воздушной обработки.

Наличие сульфидных минералов в составе перерабатываемого сырья оказывает значительное влияние не только на скорость и глубину протекания процесса выщелачивания золота, но и на расходы реагентов. Пирротин является быстроокисляющимся сульфидом и его относят к категории активных химических депрессоров 1-го рода.

При перемешивании пульпы, компонентами которой являются: измельченное пирротинсодержащее сырье или материал, в состав которого входят иные активные сульфиды железа, соль, образованная синильной кислотой и щелочными металлами, растворенный кислород и ионы $OH^-$, возникают благоприятные условия для формирования ферроцианистого комплекса одновалентного металла (уравнение 3), элементарной серы (уравнение 1) и целого ряда серосодержащих анионов: $SCN^-$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $S^{2-}$ и др.

$$Fe_nS_{n+1(тв)} + 2nO_2 + 2nOH^- \rightarrow nFe(OH)_2 + SO_4^{2-}{}_{(р\text{-}р)} + S^0\downarrow \quad (1)$$

$$Fe_nS_{n+1(тв)} + CN^-{}_{(р\text{-}р)} \rightarrow nFeS_{(тв)} + SCN^-{}_{(р\text{-}р)} \quad (2)$$

$$nFeS_{(тв)} + 2O_{2\,(р\text{-}р)} + 6CN^-{}_{(р\text{-}р)} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}{}_{(р\text{-}р)} + SO_4^{2-}{}_{(р\text{-}р)} \quad (3)$$

$$S^0 + CN^- \rightarrow SCN^- \quad (4)$$

В трудах X. Wang и др. [1] и K. Osseo-Asare [2] оценивается термодинамическая вероятность образования различных комплексов в условиях цианидного выщелачивания, и наиболее вероятным является образование и существование ферроцианидного комплекса. Несмотря на это, Gardiner [3] и H.G. Linge [4] рассматривали возможность протекания реакции окисления пирротина в накисло-роженных цианидных пульпах по механизму, описываемому уравнениями 5, 6 и 7.

$$4Fe_nS_{n+1(тв)} + (4n+4)CN^-{}_{(р\text{-}р)} + 3nO_{2\,(р\text{-}р)} + 6nH_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(тв.)}\downarrow + (4+4n)SCN^-{}_{(р\text{-}р)} \quad (5)$$

$$4\ Fe_nS_{n+1(тв)} + (9n+6)O_{2\ (р\text{-}р)} + (10n+4)H_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(тв.)}\downarrow + (4n+4)SO_4^{2-}{}_{(р\text{-}р)} + (8n+8)H^+{}_{(р\text{-}р)} \quad (6)$$

$$4Fe_nS_{n+1(тв)} + (9n+2)\ O_2 + (8n+4)\ OH^- + (2n-2)\ H_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(тв.)} + 4nSO_4^{2-} + 2\ S_2O_3^{2-} \quad (7)$$

Несмотря на то, что в уравнениях 6 и 7 сульфат-ион фигурирует, как конечный продукт, его образование происходит через ряд переходных серосодержащих продуктов, таких как тиосульфат (уравнение 8), политионаты и др. Ниже рассматриваются возможные реакции окисления (уравнения 9 - 11) и сульфурирования (12-13) в условиях цианидного выщелачивания:

$$2S^{2-} + 2\ O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^- \quad (8)$$

$$10S_2O_3^{2-} + 17\ O_2 + 16\ OH^- \rightarrow 4\ SO_3^{2-} + S_2O_6^{2-} + 12\ SO_4^{2-} + 8H_2O^- \quad (9)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \quad (10)$$

$$S_2O_6^{2-} + {}^1/_2\ O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O \quad (11)$$

$$S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-} \quad (12)$$

$$S_nO_6^{2-} + (n-2)CN^- \rightarrow (n-2)\ SCN^- + 2SO_3^{2-} \quad (13)$$

При образовании значительных количеств серосодержащих соединений в растворе помимо нежелательных взаимодействий с цианидом наблюдается высокий расход извести из-за образования нерастворимых сульфитов и сульфатов (уравнения 14, 15).

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \quad (14)$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 \quad (15)$$

Таким образом, лабильный атом серы, входящий в состав пирротина является препятствием для реализации процесса цианирования в стандартных условиях, так как выступает в роли активного поглотителя кислорода и циан-ионов, а образующиеся серосодержащие ионы вызывают перерасход защитной извести.

Исходя из экономических соображений, а также в связи с утверждением более строгих норм по охране окружающей среды, направленных на контроль количества и качества отходов, образующихся при добыче и переработке полезных ископаемых традиционно применяемый пирометаллургический способ обработки упорного золотосодержащего сырья утратил свою актуальность.

Иными эффективными методами деструкции сульфидной матрицы на сегодняшний день являются: автоклавное выщелачивание, биологическое окисление, атмосферная обработка материала ультратонкого помола и т.д. Гидрометаллургические способы, устраняющие недостатки обжиговой технологии предварительной подготовки, совершенствуются и корректируются с учетом особенностей вещественного состава вовлекаемого в переработку сырья.

Освещенные в научных работах способы интенсификации технологий переработки упорных золотосульфидных материалов, включающих пирротин, условно подразделяются на две принципиальные категории: проведение операций по предварительному окислению сырья или же непосредственная модификация процесса цианидного выщелачивания/ корректировка этапа рудоподготовки.

Принцип биоокисления и его применимость для упорных пирротинсодержащих руд/концентратов описана в работах S. Ubaldini [5] и Pieter C. van Aswegen [6]. Оптимальный диапазон работы при pH 1,2– 1,8, регуляторами среды в зависимости от фиксируемого отклонения являются серная кислота или известь.

Ключевая особенность переработки биологическим окислением – высокая продолжительность, при этом для пирротинового сырья наблюдается расходование кислоты в ходе растворении $Fe_nS_{n+1}$, в то время как в процессе биоокисления пиритсодержащего сырья кислота образуется.

Также при растворении пирротина в кислых условиях происходит высвобождение двухвалентного железа и элементарной серы в избытке, не окисляющейся в полной мере в данных условиях, что влечет за собой увеличение потребления цианида, защитной щелочи и снижение извлечения золота.

Автоклавное окисление напротив, характеризуется высокой интенсивностью процесса и полнотой протекания реакций, описывающих разрушение сульфидной матрицы. Однако, лимитирующими факторами применимости данного способа для высокосульфидного материала являются:

- необходимость работы на сильно разбавленных пульпах для соблюдения допустимого температурного режима работы автоклава и предотвращения перегревов;
- высокая стоимость и сложность эксплуатации автоклавных реакторов.

Расчет разбавления определяется по уравнению 16.

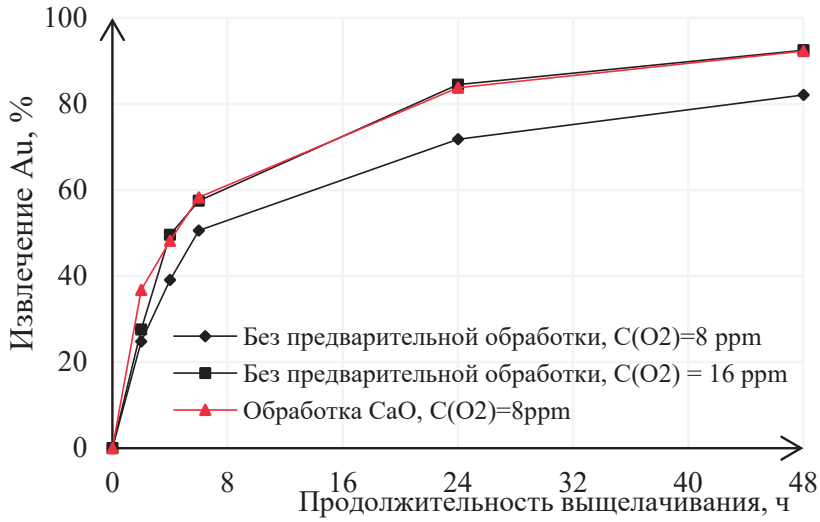



Рисунок 2 – Влияние на процесс цианирования количества растворенного кислорода и применения предварительной известково-воздушной обработки

Содержание твердого в пульпе, % масс. = $(0{,}295 \cdot C_{S^{2-}} + 0{,}825)^{-1} \cdot 100$ (16)

Наиболее распространенным способом, нашедшим промышленное применение, является окисление измельченной пульпы в щелочной среде при стандартных условиях.

Основные реакции, протекающие на этапе воздушно-известковой обработки:

$$4Fe_nS_{n+1(тв)} + 9n\ O_2 + 8nOH^- + 2n\ H_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(тв.)} + 4nSO_4^{2-} + 4\ S^0\downarrow \quad (17)$$

$$nS^0 + S^{2-} \rightarrow S_{n+1}^{2-} \quad (18)$$

$$4S^0 + 6OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O \quad (19)$$

$$a\ S_n^{2-} + bO_2 + cOH^- \rightarrow d\ S_nO_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (20)$$

$$S_2O_3^{2-} + 17\ O_2 + 16\ OH^- \rightarrow 4\ SO_3^{2-} + S_2O_6^{2-} + 12\ SO_4^{2-} + 8H_2O \quad (21)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \quad (22)$$

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \quad (23)$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 \quad (24)$$

$$S_2O_6^{2-} + {}^1/_2\ O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O \quad (25)$$

В работе G. Deschênes et al [7] приводятся результаты исследований по оценке влияния предварительного окисления в щелочной среде при накислороживании пульпы. Рисунок 2 отражает возможность повышения извлечения золота либо за счет увеличения концентрации растворенного кислорода в пульпе, либо за счет применения предварительной известково-воздушной продувки.

Добавка соединений свинца в пульпу обеспечивает связывание продуктов растворения сульфидов в виде осадка PbS (уравнение 26). Наиболее доступным для применения в промышленных масштабах является глет.

$$Na_2S + PbO + H_2O = PbS + 2NaOH \quad (26)$$

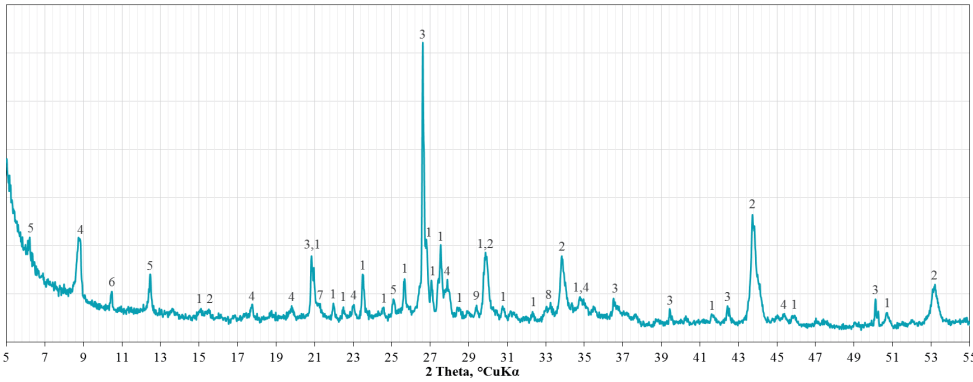



Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы пирротинсодержащей руды.
Условные обозначения: 1–полевые шпаты; 2–пирротин; 3–кварц; 4–слюды; 5–хлорит; 6–амфибол; 7–гидроксиды железа, 8–пирит, марказит, 9–кальцит.

## Таблица 1 – Химический состав пробы руды

| Продукт | Содержание | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | | | | | | | | | г/т |
| | $Fe_{общ}$ | $S_{общ}$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | $K_2O$ | $TiO_2$ | Cu | MgO | Au |
| Исходная руда | 22,0 | 10,9 | 41,5 | 15,86 | 1,40 | 5,13 | 0,62 | 0,19 | 2,40 | 4,39 |

## Таблица 2 – Минеральный состав руды

| Минералы, группы минералов | Массовая доля, % |
|---|---|
| Пирротин | 18,2 |
| Халькопирит | 0,28 |
| Пирит, марказит | 2,34 |
| Гидроксиды железа (гетит) | 6,0 |
| Ярозит | 0,61 |
| Сумма рудных минералов | 27,43 |
| Полевые шпаты (плагиоклаз, микроклин) | 34,96 |
| Кварц | 13,29 |
| Слюды (мусковит, биотит, флогопит) | 19,52 |
| Кальцит | 0,31 |
| Гипс | 0,42 |
| Хлорит | 3,23 |
| Амфибол | 0,84 |
| Сумма нерудных минералов | 72,57 |
| Итого | 100,0 |

Положительный эффект от добавки нитрата свинца рассматривается в статье G. Deschênes [19]. За 24 часа выщелачивания извлечение золота составило 93,9% (при добавлении 50 г/т $Pb(NO_3)_2$) по сравнению с 78,1% (без добавления $Pb(NO_3)_2$) при снижении удельного расхода цианида.

Экспериментальные исследования проводились на пробе пирротинсодержащей руды. Для определения элементарного (таблица 1) и фазового состава были использованы современные физико-химические методы анализа, СЭМ, РФДА.

Согласно данным рентгенофазового анализа в пробе руды основными минеральными фазами являются полевые шпаты, пирротин, кварц и слюды (рис 3).

Суммарная доля рудных минералов составляет 27,43 % с существенным преобладанием сульфидов (20,82 %). Основным рудным минералом является пирротин – его относительное содержание достигает 18,2% (таблица 2), он наблюдается преимущественно в виде свободных зерен и в срастании с нерудными минералами.

За базовый эксперимент принят тест по прямому выщелачиванию пирротинсодержащих руды, который в последствии послужили индикатором оценки эффективности применения той или иной операции по минимизации влияния реакционноспособных сульфидных минералов. В таблице 3 представлены основные параметры и показатели процесса. Подбор оптимальных крупности материала (85% - 71 мкм), продолжительности выщелачивания (24 ч), концентрации NaCN (1 г/л), плотности пульпы (Ж:Т=1,5) осуществлен на начальном этапе исследований, данные параметры приняты для выполнения всех опытов, направленных на снижение расхода реагентов.

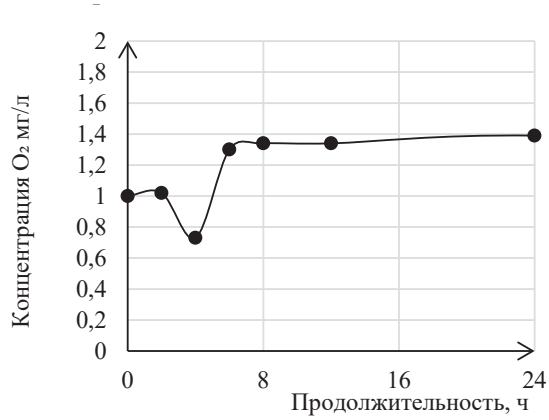



Рисунок 4 – Концентрация кислорода в пульпе при цианировании пирротинсодержащей руды

Высокий расход цианида и извести, а также низкий показатель извлечения золота и количество растворенного кис-

**Таблица 3 – Результаты анализа продуктов цианирования при проведении тестового опыта по цианированию**

| Наименование продукта | Содержание Au, г/т | | $\varepsilon_{Au}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | исх | кек | Раствор | Кек |
| | | | % | % |
| Руда (18,2 % пирротина, 0,28% халькопирита, 2,34% пирит, марказит) | 4,39 | 0,90 | 79,5 | 20,5 |

Удельный расход реагентов приведен на тонну руды в пересчете на 100% активного вещества: NaCN – 15,80 кг/т, CaO – 23,32 кг/т

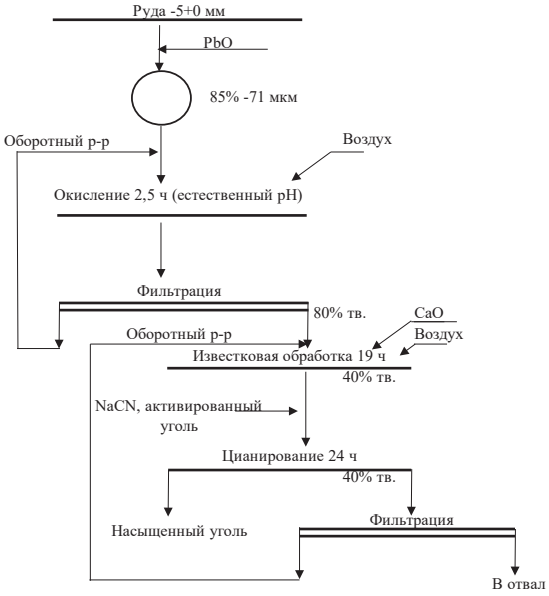



Рисунок 5 – Схема известково-воздушной обработки

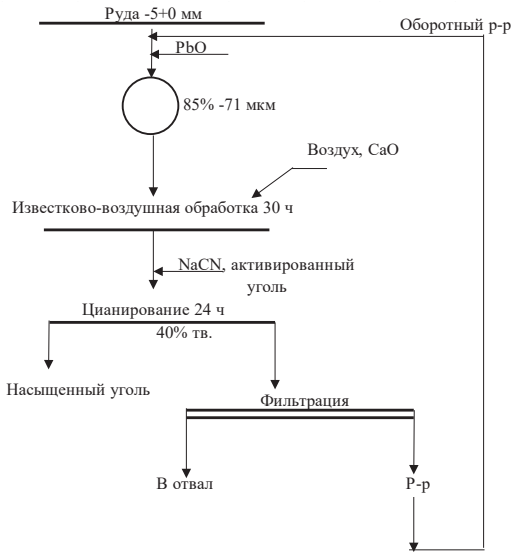



Рисунок 6 – Схема проведения предварительного окисления

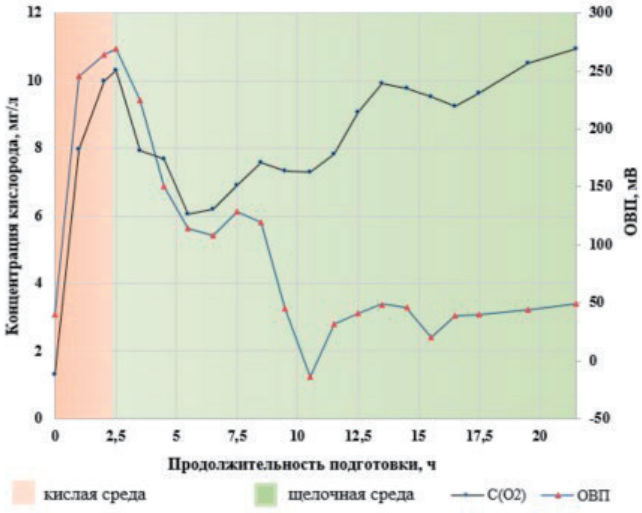



Рисунок 7 – Изменение концентрации кислорода и окислительно-восстановительного потенциала при стадийном окислении пирротинсодержащей руды (атмосферные условия)

лорода в пульпе в процессе выщелачивания (рис. 4) подтверждают наличие значительного количества активного цианисида в пробе руды - пирротина моноклинной модификации. Рекомендуемая рабочая концентрация $O_2$ в жидкой фазе пульпы в процессе цианирования должна составлять не менее 3 мг/л.

На примере руды с содержанием пирротина 18,2 % была проведена оценка влияния на процесс цианирования следующих факторов: уровень pH, введение добавки глета, способ предварительного окисления.

Снижение рабочего уровня pH с 11 до 10 не дало положительного эффекта: несмотря на снижение удельного расхода CaO с 17,87 кг/т до 13,48 кг/т наблюдался прирост потребления цианида с 6,82 кг/т до 7,54 кг/т при извлечении золота на том же уровне.

Из опытов по оценке влияния добавки PbO следует, что при расходе глета 0,5 кг/т сокращается потребление цианида на 7,5% (относительно теста без добавки окиси свинца), CaO - на 10,65 %, при приросте извлечения золота в раствор на 7,7%.

При проведении воздушно-известковой обработки по схеме, обозначенной на рис. 5, было замечено, что высокий расход CaO связан с протеканием в первые часы реакций окисления с высвобождением кислоты. На рис. 6 представлена измененная схема переработки, включающая окисление при естественном pH, фильтрацию пульпы с возвращением раствора на операцию окисления, распульповку кека и его известково-воздушную обработку. При реализации подготовки руды с высоким содержанием пирротина по данной схеме удалось снизить продолжительность процесса окисления, расходы реагентов при цианировании CaO с 20,00 до 15,68 кг/т, NaCN с 7,54 до 7,18 кг/т, извлечение золота составило 82 %, вместо 77,44 %. Подбор продолжительности операций окисления оценивался по накислороженности пульпы и изменению окислительно-восстановительного потенциала (рис. 3).

Вовлечение в переработку низкосортных золотосодержащих ресурсов является неотъемлемой частью развития золотодобывающей промышленности и сохранения производства металла на достигнутом уровне. Усовершенствование процессов механической активации, предварительного окисления сульфидной матрицы может повысить степень извлечения золота при снижении затрат на производство.

## Список литературы


1 X. Wang, K.S.E. Forssberg, The chemistry of cyanide–metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2007, 6(1):81-125. https://doi.org/10.1080/08827509008952658

2 Osseo-Asare, K. A., Xue, T., & Ciminelli, V. S. T.. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In Unknown Host Publication Title, 1984, pp. 173-197. Metallurgical Soc of AIME.

3 B.L. Gardiner, Discussion, in: J.H. French, H. Jones Eds. Production Works Practice at Morro Velho, Ž . Brazil, Trans. Inst. Min. Metall. Vol. 12 1933 , pp. 251–254.

4 H.G. Linge, Anodic oxidation of pyrrhotite in simulated CIP liquors, Miner. Eng. ,1998, 8 795– 806

5 Ubaldini, S., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L., & Abbruzzese, C. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. International journal of mineral processing, 2000, 60(3-4), 247-262. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00019-3

6 Van Aswegen, P. C., Van Niekerk, J., & Olivier, W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining, 2007, 1-33.

7 Deschênes, G., Hall, D., & Fulton, M. Cyanidation of a pyrrhotite-bearing gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection, 2003, 3(3).

# SPECIFIC ASPECTS OF GOLD EXTRACTION FROM PYRRHOTITE-CONTAINING MATERIALS

*Grigoreva V.A.*
JSC NPO RIVS, St. Petersburg, Russia
viktoriia.grigoreva98@mail.ru

Cyanidation is still one of the most common ways to extract gold, despite stricter environmental standards.

About 25% of all gold in the world is represented by persistent ores (difficult to cyanidation) (Figure 1), including gold-sulfide ores with a high sulfur content.

The search for a profitable method of processing gold-bearing ores is associated with study the composition of ore, the forms of finding useful components, as well as the influence of impurity elements on the process of direct extraction of gold, or ore enrichment.

Technologies for conditioning (preparation) of raw materials before cyanidation, which include operations of ultra-fine grinding, oxidative atmospheric opening, roasting, bacterial and autoclave oxidation, as well as combining these operations, have found active application in industry.

Sulfide minerals in the processed feedstock have a great influence not only on the speed and depth of the gold leaching process, but also on the consumption of reagents. Pyrrhotine is a rapidly oxidizing sulfide and is classified as active chemical depressor of the first kind.

Pyrrhotine and another active iron sulfides, alkali metal cyanides, dissolved oxygen and hydroxide ions that are in the slurry affect the formation of the ferrocyanide complex (Equation 3), elemental sulfur (Equation 1) and a number of sulfur-containing anions.

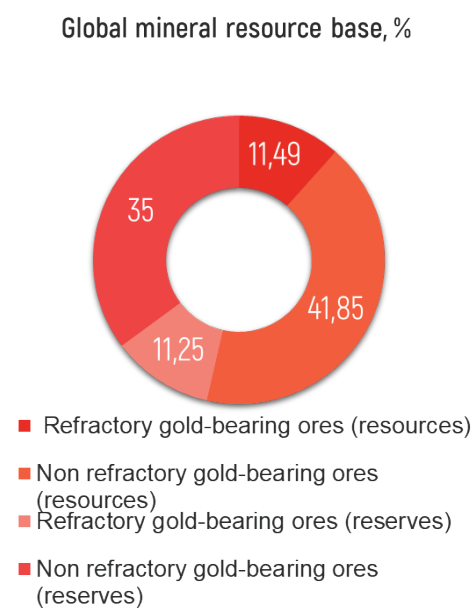



Figure 1 – Distribution of gold ores

$$Fe_nS_{n+1(s)} + 2nO_2 + 2nOH^- \rightarrow nFe(OH)_2 + {+SO_4^{2-}}_{(aq)} + S^0\downarrow \quad (1)$$

$$Fe_nS_{n+1(s)} + CN^-_{(aq)} \rightarrow nFeS_{(тв)} + SCN^-_{(aq)} \quad (2)$$

$$nFeS_{(s)} + 2O_{2\,(aq)} + 6CN^-_{(aq)} \rightarrow \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (3)$$

$$S^0 + CN^- \rightarrow SCN^- \quad (4)$$

X. Wang et al. [1] and K. Osseo-Asare [2] describe the thermodynamic probability of formation of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ complex under cyanide leaching conditions. On the other hand, Gardiner [3] and H.G. Linge [4] considered the possibility of an oxidation reaction of pyrrhotine in cyanide slurries with oxygen purging according to the mechanism described in equations 5, 6 and 7.

$$4Fe_nS_{n+1(s)} + (4n+4)CN^-_{(s)} + 3nO_{2\,(aq)} + 6nH_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)}\downarrow + (4+4n)SCN^-_{(aq)} \quad (5)$$

$$4Fe_nS_{n+1(s)} + (9n+6)O_{2\,(aq)} + (10n+4)H_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s.)}\downarrow + (4n+4)SO_4^{2-}{}_{(aq)} + (8n+8)H^+_{(aq)} \quad (6)$$

$$4Fe_nS_{n+1(s)} + (9n+2)O_2 + (8n+4)OH^- + (2n-2)H_2O \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)} + 4nSO_4^{2-} + 2S_2O_3^{2-} \quad (7)$$

In equation 6, the sulfate ion appears as the final product, its formation occurs through a number of transition sulfur-containing products, such as thiosulfate (equation 8), polythionates, etc. Equations 9-11 show possible oxidation reactions, and equations 12-13 show sulfurization processes under cyanide leaching conditions:

$$2S^{2-} + 2O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^- \quad (8)$$

$$10S_2O_3^{2-} + 17\,O_2 + 16\,OH^- \rightarrow \rightarrow 4SO_3^{2-} + S_2O_6^{2-} + 12SO_4^{2-} + 8H_2O^- \quad (9)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \quad (10)$$

$$S_2O_6^{2-} + {}^1/_2\,O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O \quad (11)$$

$$S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-} \quad (12)$$

$$S_nO_6^{2-} + (n-2)CN^- \rightarrow (n-2)\,SCN^- + 2SO_3^{2-} \quad (13)$$

Given the significant amounts of sulfur-containing compounds in the solution, in addition to undesirable interactions with cyanide, a high consumption of lime is observed due to the formation of insoluble sulfites and sulfates (Equations 14, 15).

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \quad (14)$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 \quad (15)$$

The traditional pyrometallurgical method of processing stubborn gold-bearing raw materials has lost its relevance, taking into account the high cost of processes and stricter environmental control of waste.

Today, more effective methods are in demand - autoclave leaching, biological oxidation, atmospheric treatment of ultra-fine grinding material, etc. Hydrometallurgical methods eliminate disadvantages of roasting technology of raw material preparation and are constantly improved taking into account peculiarities of material composition involved in raw material processing.

There are two methods for intensifying technologies for processing resistant gold sulfide materials, including pyrrhotine:

- carrying out operations for preliminary oxidation of raw materials;
- modification of cyanide leaching process or correction of ore preparation stage.

The principle of biooxidation for persistent pyrrhotine-containing ores and concentrates is described in S. Ubaldini [5] and Pieter C. van Aswegen [6]. Disadvantages of this method are the high duration, increased consumption of cyanide, protective alkali and reduced gold recovery due to excess ferrous iron and elemental sulfur produced by pyrrhotine dissolution

Autoclave oxidation is characterized by high intensity of the process and completeness of reactions describing the destruction of the sulfide matrix. The disadvantages of this method are:

- the need to work on highly diluted slurrys to comply with the permissible temperature mode of operation of the autoclave and prevent overheating;
- high cost and complexity of autoclave reactors operation.

The dilution calculation is determined by Equation 16.

Solids content in slurry, wt% = $(0{,}295 \cdot C_{S^{2-}} + 0{,}825)^{-1} \cdot 100$ (16)

The most common method that has found commercial use is the oxidation of slurry after grinding in an alkaline solution under standard conditions.

The main reactions occurring at the stage of air-lime treatment:

$$4Fe_nS_{n+1(s)} + 9n\ O_2 + 8nOH^- + 2nH_2O \rightarrow \rightarrow 4nFe(OH)_{3(s)} + 4nSO_4^{2-} + 4S^0\downarrow \quad (17)$$

$$nS^0 + S^{2-} \rightarrow S_{n+1}^{2-} \quad (18)$$

$$4S^0 + 6OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O \quad (19)$$

$$aS_n^{2-} + bO_2 + cOH^- \rightarrow \rightarrow dS_nO_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (20)$$

$$S_2O_3^{2-} + 17\ O_2 + 16\ OH^- \rightarrow \rightarrow 4\ SO_3^{2-} + S_2O_6^{2-} + 12\ SO_4^{2-} + 8H_2O \quad (21)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \quad (22)$$

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3 \quad (23)$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 \quad (24)$$

$$S_2O_6^{2-} + {}^1/_2\,O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O \quad (25)$$

G. Deschênes et al [7] have presented the results of studies about the effect of pre-oxidation in an alkaline solution. In this experiment oxygen was supplied to the slurry possibility to increase gold extraction due to increase of dissolved oxygen concentration in slurry or due to application of preliminary lime-air purging is shown in Figure 2.

The addition of lead compounds to the slurry provides the binding of sulfides as PbS precipitate (Equation 26). The most available for industrial use is lead oxide. Also described is the positive effect of gold leaching when adding $Pb(NO_3)_2$ in Article G. Deschênes [19].

$$Na_2S + PbO + H_2O = PbS + 2NaOH \quad (26)$$

The studies were performed on a sample of pyrrhotine-containing ore. The modern physicochemical methods of analysis, scanning electron microscopy, X-ray difractometry were used to determine the chemical (Table 1) and mineralogical composition in the ore sample.

The main mineral phases are feldspars, pyrrhotine, quartz and mica according to the analysis by x-ray difractometry (Figure 3).

The total share of ore minerals is 27.43% with a significant predominance of sulfides, the relative content of pyrrhotine reaches 18.2% (Table 2).

The basic experiment was used as a test for direct leaching of the studied ore, with the help of which the effectiveness of using various operations to minimize the influence of reactive sulfide minerals was assessed. Table 3 presents the main parameters and indicators of the process. The selection of optimal conditions was carried out at the initial stage of research and includes:

- material size (85% - 71 μm)
- leaching time (24 h)
- concentration of NaCN (1 g/L)
- slurry density (S/L = 1.5)

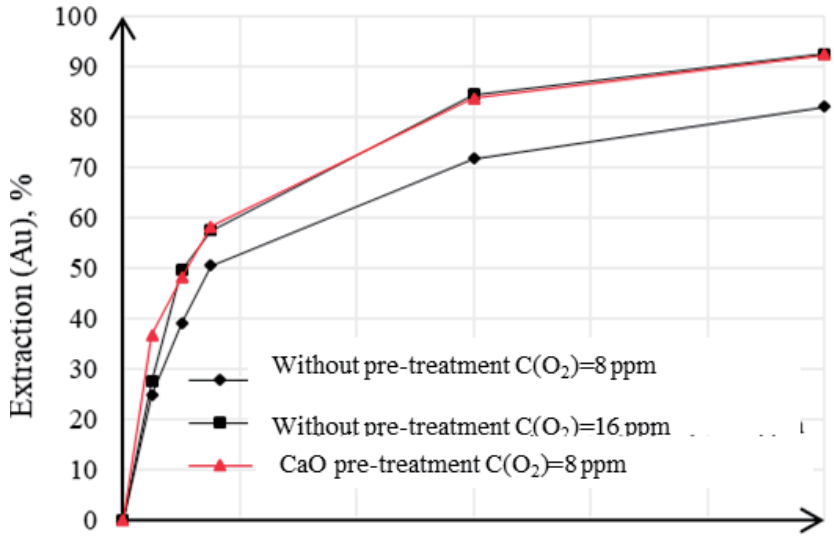



Figure 2 – Effect on cyanidation process of dissolved oxygen quantity and application of preliminary lime-air treatment

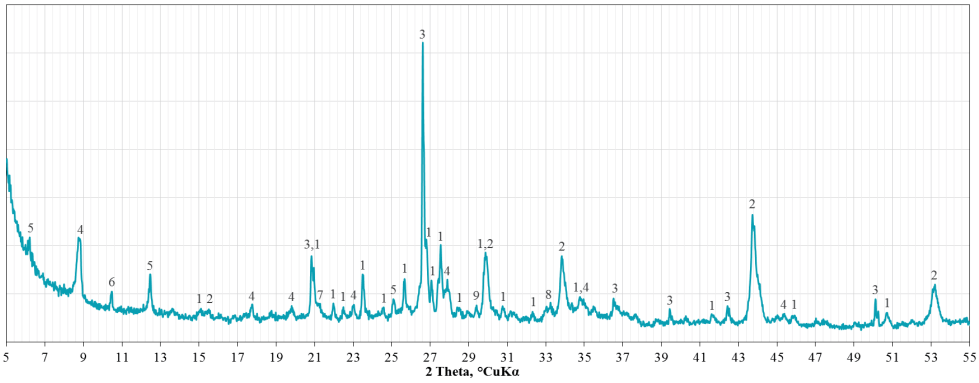



Figure 3 – X-ray diffractogram of pyrrhotine-gold ore:
1-feldspars; 2-pyrrhotine; 3-quartz; 4-mica; 5-chlorite; 6-amphibole; iron 7-hydroxides, 8-pyrite, marcasite, 9-calcite.

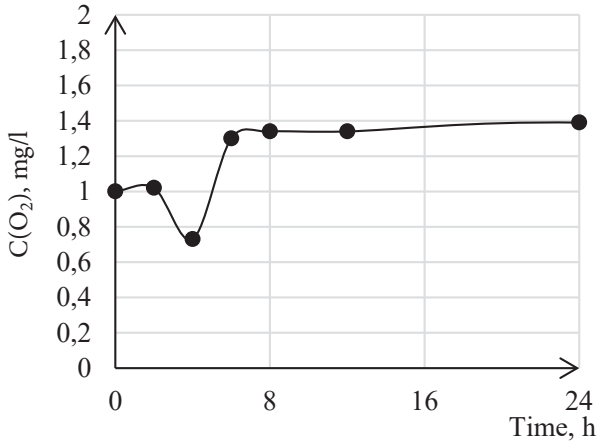



Figure 4 – Concentration of oxygen in the slurry during cyanidation of pyrrhotine-containing ore

**Table 1 – Chemical composition of pyrrhotite-gold ore**

| Product | Content | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | | | | | | | | | g/t |
| | Fe | S | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | $K_2O$ | $TiO_2$ | Cu | MgO | Au |
| Pyrrhotine-gold ore | 22,0 | 10,9 | 41,5 | 15,86 | 1,40 | 5,13 | 0,62 | 0,19 | 2,40 | 4,39 |

**Table 2 – Mineralogy analysis of pyrrhotine-gold ore**

| Mineral | % |
|---|---|
| Pyrrhotine | 18,2 |
| Chalcopyrite | 0,28 |
| Pirite, marcazite | 2,34 |
| Iron hydroxides (goethite) | 6,0 |
| Jarosite | 0,61 |
| Sum of ore minerals | 27,43 |
| Feldspars (plagioclase, microcline) | 34,96 |
| Quartz | 13,29 |
| Mica (muscovite, biotite, phlogopitis) | 19,52 |
| Calcite | 0,31 |
| Plaster | 0,42 |
| Chlorite | 3,23 |
| Amphibole | 0,84 |
| Sum of non-metallic minerals | 72,57 |
| Total | 100,0 |

**Table 3 – Gold content and recovery in cyanidation products**

| Material | Content Au, г/т | | εAu | |
|---|---|---|---|---|
| | ore | cake | Solution | cake |
| | | | % | % |
| Pyrrhotine-gold ore | 4,39 | 0,90 | 79,5 | 20,5 |

The specific consumption of reagents is given per ton of ore in terms of 100% active substance:
NaCN - 15.80 kg/t, CaO - 23.32 kg/t

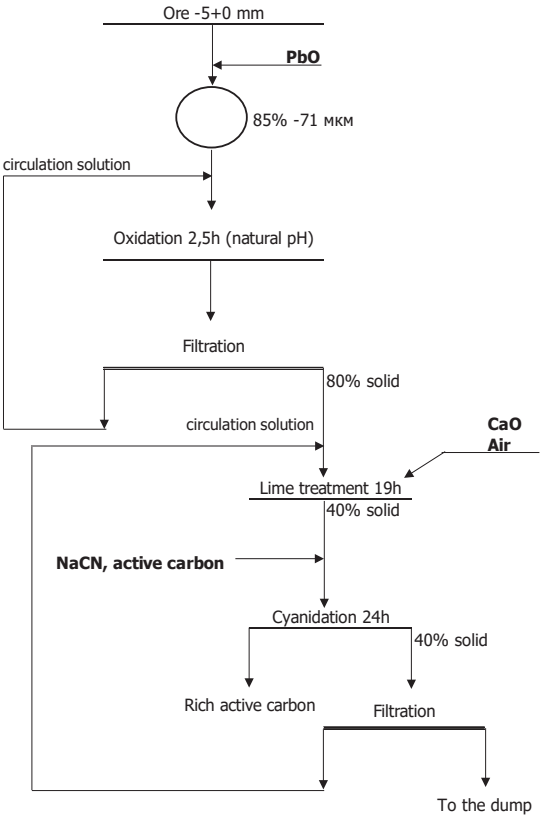



Figure 5– Diagram of lime-air treatment

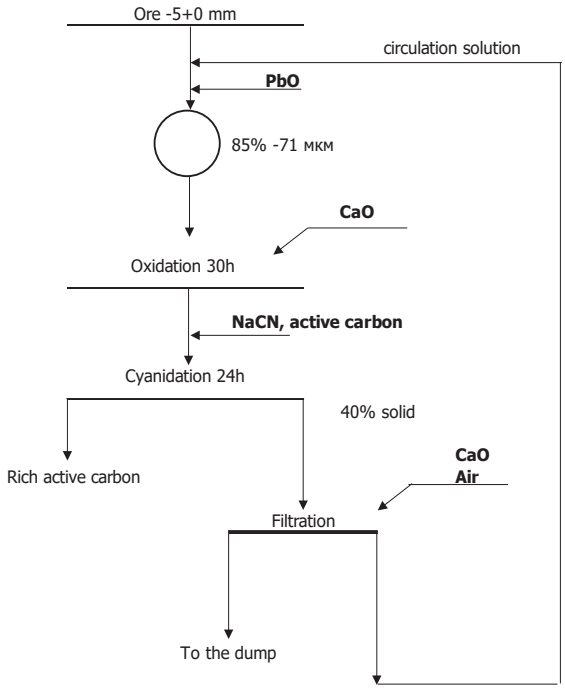



Figure 6 – Diagram of pre-oxidation

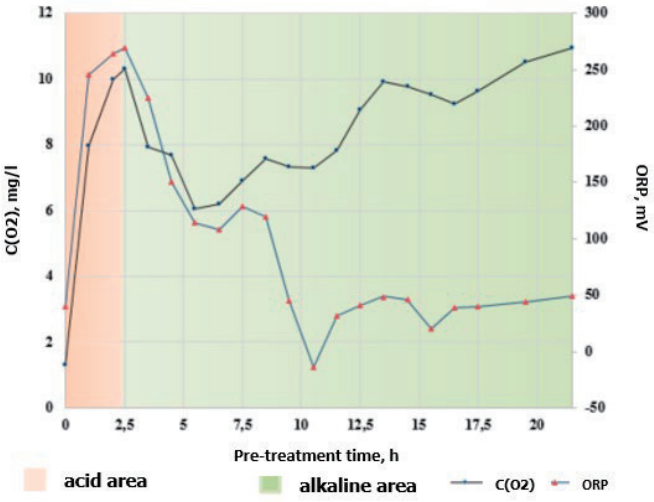



Figure 7 – Change in oxygen concentration and redox potential during stage oxidation of pyrrhotine-containing ore (atmospheric conditions)

These parameters are accepted for all experiments to reduce the consumption of reagents.

High consumption of cyanide and lime, low gold recovery, concentration of dissolved oxygen in the slurry (Figure 4) confirm the presence of pyrrhotine in the ore sample and its negative impact on the leaching process. The recommended operating content of $O_2$ in the liquid phase of the slurry should be at least 3 mg/l.

Using the example of ore with a pyrrhotine content of 18.2%, cyanidation parameters were studied:

1. Lowering the operating pH from 11 to 10 had no positive effect. With a decrease in specific CaO consumption from 17.87 kg/t to 13.48 kg/t, an increase in cyanide consumption was observed from 6.82 kg/t to 7.54 kg/t, the level of gold recovery did not change

2. With the addition of lead oxide 0.5 kg/t, the consumption of cyanide is reduced by 7.5% (relative to the test without an additive) and CaO - by 10.65%, the extraction of gold into the solution increases by 7.7%.

3. The scheme of air-lime treatment is shown in Figure 5. In this test, a high consumption of calcium oxide was recorded, which is associated with the course of oxidation reactions to form an acid. Figure 6 shows the modified processing scheme. It consists of oxidation at natural pH, filtration of the slurry with the return of the solution to the oxidation operation, transfer of cake back to the slurry and further lime-air treatment. With the help of this scheme, it was possible to reduce the duration of the oxidation process, reduce the consumption of reagents during the cyanation of CaO from 20.00 kg/t to 15.68 kg/t, NaCN from 7.54 kg/t to 7.18 kg/t, and increase the gold recovery from 77.44% to 82%. The duration of oxidation was estimated by the content of oxygen in the slurry and the change in the redox potential (Fig. 7).

The involvement of low-grade gold-bearing resources in processing is an integral part of the development of the gold mining industry and the saving of metal production at the achieved level. Improvement of mechanical activation processes, pre-oxidation of the sulfide matrix can increase the degree of gold recovery while reducing production costs.

## References


1 X. Wang, K.S.E. Forssberg, The chemistry of cyanide–metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2007, 6(1):81-125. https://doi.org/10.1080/08827509008952658

2 Osseo-Asare, K. A., Xue, T., & Ciminelli, V. S. T.. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In Unknown Host Publication Title, 1984, pp. 173-197. Metallurgical Soc of AIME.

3 B.L. Gardiner, Discussion, in: J.H. French, H. Jones Eds. Production Works Practice at Morro Velho, Ž . Brazil, Trans. Inst. Min. Metall. Vol. 12 1933 , pp. 251–254.

4 H.G. Linge, Anodic oxidation of pyrrhotite in simulated CIP liquors, Miner. Eng. ,1998, 8 795– 806

5 Ubaldini, S., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L., & Abbruzzese, C. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. International journal of mineral processing, 2000, 60(3-4), 247-262. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00019-3

6 Van Aswegen, P. C., Van Niekerk, J., & Olivier, W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining, 2007, 1-33.

7 Deschênes, G., Hall, D., & Fulton, M. Cyanidation of a pyrrhotite-bearing gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection, 2003, 3(3).

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.107-108

# ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИНКА

***Тумаков В.М.[1], Максименко В.В.[1], Каледа Д.Ю.[1], Проскурякова И.А.[1], Екименко А.А.[1]***

[1] Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск» (АО «Полюс Красноярск»), г. Красноярск, РФ

Окисленные золотосодержащие руды не относят к упорным, однако присутствие в рудах значительных концентраций цинка вызывает технологические сложности в процессе извлечения из них золота.

В процессе сорбционного выщелачивания цианистый комплекс цинка сорбируется на ионообменную смолу, тем самым снижая рабочую ёмкость сорбента, в результате повышается остаточное содержание растворенного золота в жидкой фазе хвостов сорбции, увеличиваются потери золота, и как следствие снижается извлечение золота. Кроме того, цинк в процессе цианистого выщелачивания выполняет роль цианисида, его взаимодействие с цианидом натрия несет за собой нецелевые потери реагента и, следовательно, повышение операционных затрат.

С целью стабилизации процесса гидрометаллургического извлечения золота из окисленных золотоцинковых руд проводят предварительное усреднение по содержанию цинка, путём шихтования руды на этапе её дробления. Данное мероприятие позволяет контролировать содержание цинка в руде при поступлении ее в переработку и оперативно регулировать режимные параметры ведения процесса сорбционного выщелачивания для снижения влияния цинка.

При переработке руды с высоким содержанием цинка важно обеспечить качественную очистку смолы от цинка на этапе ее регенерации. Высокая степень очистки смолы от цинка достигается при соблюдении требуемых режимных параметров, в частности концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности. Режим и аппаратурное оформление процесса регенерации смолы соответствует описанным Чугаевым Л.В.

Кроме соблюдения режимов кислотной обработки с качественной очисткой смолы от цинка, при переработке цинковых руд требуется поддерживать оптимальное объемное содержание смолы в пульпе и скорость потока, обеспечивающих максимальную степень извлечения золота на сорбент и с минимальными потерями растворенного золота с жидкой фазой хвостов.

# SPECIFICS OF GOLD EXTRACTION FROM HIGH-ZINC OXIDIZED ORES

*Tumakov V.M.[1], Maksimenko V.V.[1], Kaleda D.Yu.[1], Proskuryakova I.A.[1], Ekimenko A.A.[1],*

[1] Polyus Krasnoyarsk Research Center (Polyus Krasnoyarsk JSC), Krasnoyarsk, Russian Federation

Oxidized gold ores are not classified as refractory; however, significant concentrations of zinc in such ores add processing complexity to gold extraction.

In the carbon-in-leach (CIL) process, a zinc-cyanide complex occludes the ion-exchange resin to result in the sorbing agent's lower working capacity. This causes higher residual gold in the liquid phase of CIL tailings, increased gold losses, and a subsequent decline in gold recovery. In addition, zinc acts as a cyanicide in the cyanide leaching process. Its exposure to sodium cyanide leads to off-target reagent losses and a subsequent increase in operating expenses.

To stabilize the gold recovery rate at the hydromet circuit of Au-Zn ore treatment, a preliminary ore blend that is optimal in terms of zinc content is prepared at the crushing stage. This measure makes it possible to monitor zinc content in the ore feed and efficiently control CIL process parameters to reduce the effect of zinc.

When processing high-zinc ore, it is essential to qualitatively remove zinc from the resin at the resin reactivation stage. A high degree of zinc removal from resin is achieved by observing the process parameters, in particular, sulfuric acid concentration, temperature, and residence time. The process parameters and equipment configuration established for resin reactivation comply with those described by L.V. Chugaev.

Processing zinc-bearing gold ore requires that the acid treatment parameters and quality of resin cleaning are maintained as well as the optimal volume of resin in pulp and flow rate, which contribute to maximum gold extraction to a sorbing agent and minimum gold losses to the tailings liquid phase.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.109-118

# СУЛЬФИТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИОСУЛЬФАТА

***Бекирова В.Р.*[1], *Архипов С.А.*[1]**
[1]Nietz Technologies (ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»),
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
bekirova-v@gidrometall.ru

Экологические проблемы при работе с растворами цианидов и потоками отходов от цианирования в некоторых районах оказывают влияние на устойчивость всей золотодобывающей промышленности [1]. Усиливаются нормативные требования на применение и транспортировку этого опасного для человека и окружающей среды реагента. Такие страны, как Германия, Венгрия, Чехия, Словакия, США (штат Монтана) и Аргентина (некоторые провинциальные города), запретили использование цианида при получении золота [2].

Всё больше мировое сообщество склоняется к поискам альтернативных методов, которые смогут заменить цианирование [3]. Благодаря своей нетоксичной природе, приемлемым скоростям выщелачивания золота и высокому извлечению золота из сульфидных руд, содержащих медь и углеродистые материалы, тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов уделяется все большее внимание [4].

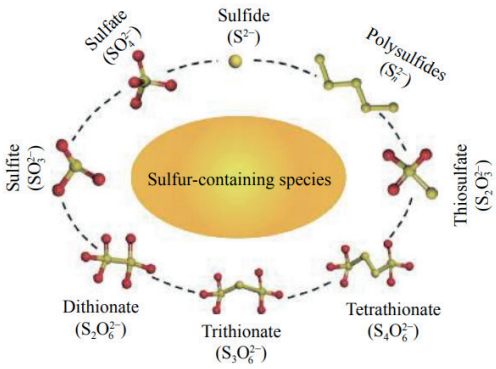



Рисунок 1 – Формы серы [8]

Основные проблемы тиосульфатного процесса связаны с разложением данного реагента и его регенерацией, это повышает его расход и, следовательно, транспортные затраты [1].

Для золото- и сереброносного сырья, содержащего элементарную серу, проблема высокого расхода тиосульфатного реагента может быть решена путем использования элементарной серы для синтеза тиосульфата с дальнейшим оборотом растворов непредельных форм серы.

Образование тиосульфата при взаимодействии серы и сульфита происходит по реакции [5-7]:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3 \quad (1)$$

Перевод серы в активное состояние для увеличения скорости её растворения возможен при добавлении NaOH, тогда процесс идет по следующим реакциям:

$$6NaOH+6S=2Na_2S_2 +Na_2S_2O_3 + 3H_2O \quad (2)$$

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2S \quad (3)$$

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \quad (4)$$

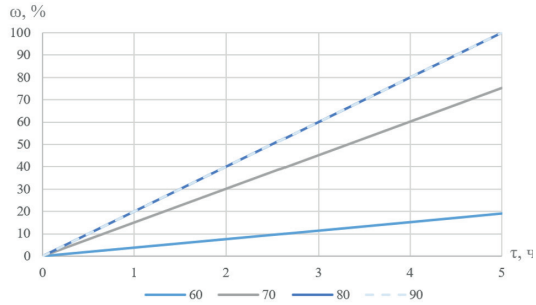



Рисунок 2 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $G_{O2}$=0 нл/мин; $G_{Na2SO3}$=3,0 т/т S; $G_{NaOH}$=288 кг/т S

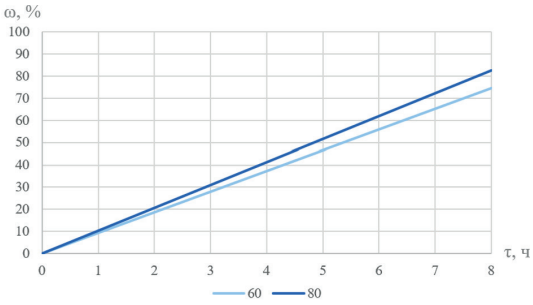



Рисунок 3 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $G_{O2}$=0,4 нл/мин; $G_{Na2SO3}$=3,0 т/т S; $G_{NaOH}$=288 кг/т S

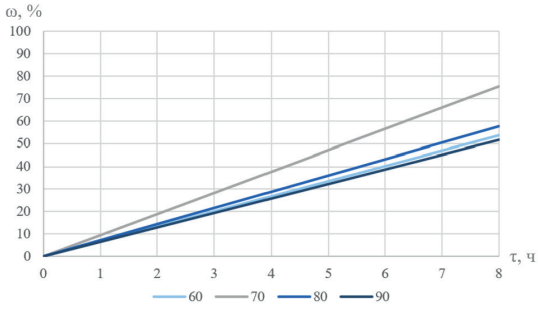



Рисунок 4 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $G_{O2}$=3 нл/мин; $G_{Na2SO3}$=3,0 т/т S; $G_{NaOH}$=288 кг/т S

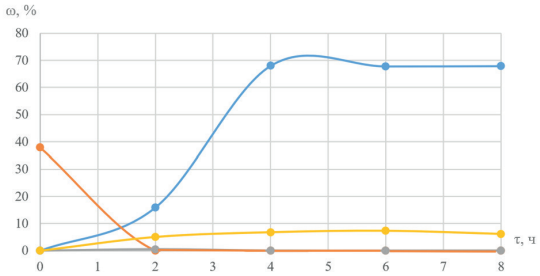



Рисунок 5 – Степень перехода общей серы в раствор в виде тиосульфатной, сульфитной, сульфидной и полисульфидной серы от времени в опыте 16

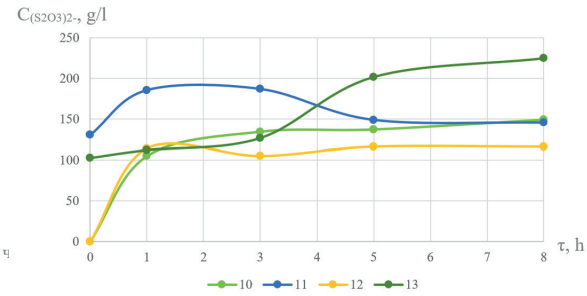



Рисунок 6 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени для опытов 10, 11, 12, 13

Тиосульфат метастабилен и может переходить в другие формы. Под влиянием различных факторов он может превращаться в сульфит, сульфид, сульфат, политионаты, элементарную серу (см. рис. 1). Это приводит к повышенному расходу реагента и образованию пассивирующих сульфидных пленок на поверхности частиц драгметаллов. Тиосульфат может быть регенерирован из метастабильных форм, но сульфатная форма является сравнительно стабильной и переход в нее тиосульфата определяет безвозвратные потери [8].

Исследовалось влияние различных факторов на процесс растворения элементарной серы сульфитом, таких как расход щелочи, расход сульфита, температура процесса, Ж:Т, соотношение серы и сульфита, продолжительность процесса, расход кислорода. Исходные данные приведены в таблице 1.

Наибольшая степень растворения серы характерна для опытов без подачи кислорода при T > 80 °C (см. рис. 2). Для процесса при T = 70 °C влияние кислорода на растворение существенно не выражено.

Проанализировав результаты, можно сделать вывод, что степень перехода серы в раствор возрастает с ростом температуры и времени контакта (см. рис.

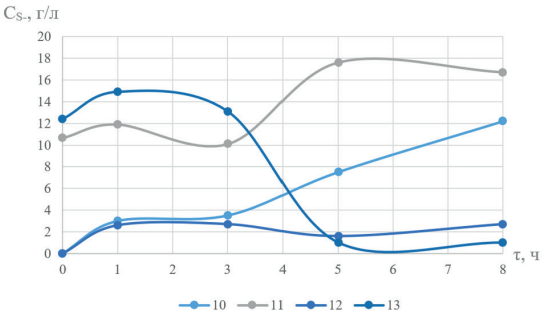



Рисунок 7 – Зависимость суммарной концентрации сульфидной и полисульфидной серы в растворе от времени для опытов 10, 11 без подачи кислорода и 12, 13 – с подачей кислорода

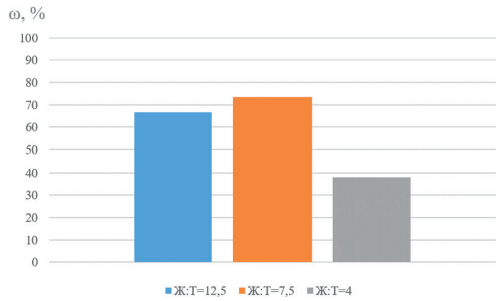



Рисунок 8 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени для опытов 12, 14 и 15

## Таблица 1 – Параметры экспериментов

| № | $m_S$, г | Ж:Т | Т,°С | $G_{NaOH}$, t/t S | $G_{Na2SO3}$, t/t S | $G_{O2}$, нл/мин | τ, ч | ω, % | Разбавитель |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 0 | 8 | 31,2 | D |
| 2 | 80 | 12,5 | 70 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 75,2 | D |
| 3 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 99,9 | D |
| 4 | 80 | 12,5 | 90 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 99,9 | D |
| 5 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 8 | 53,5 | D |
| 6 | 80 | 12,5 | 70 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 6 | 75,5 | D |
| 7 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 5 | 57,5 | D |
| 8 | 80 | 12,5 | 90 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 5 | 51,6 | D |
| 9 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 0,4 | 8 | 74,5 | D |
| 10 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 1,63 | 0 | 8 | 82,5 | D |
| 11 | 80 | 12,5 | 80 | 0,00 | 0,88 | 0 | 8 | 24,1 | C+D |
| 12 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 1,63 | 0,4 | 8 | 66,6 | D |
| 13 | 80 | 12,5 | 80 | 0,15 | 0,88 | 0,4 | 8 | 37,5 | C+D |
| 14 | 52,5 | 7,5 | 80 | 0,29 | 1,14 | 0,4 | 8 | 73,4 | D |
| 15 | 105 | 4,0 | 80 | 0,14 | 0,86 | 0,4 | 8 | 38,0 | D |
| 16 | 52,5 | 7,5 | 80 | 0,29 | 1,52 | 0,4 | 8 | 75,2 | D |

Пояснение к таблице 1: $m_S$ – исходная масса элементарной серы, $G_{NaOH}$ – удельный расход щелочи, $G_{Na2SO3}$ – удельный расход сульфита натрия, $G_{O2}$ – расход кислорода, τ – продолжительность процесса, ω – итоговая степень растворения серы, D –дистиллированная вода, С – оборотный раствор.

## Таблица 2 – Параметры эксперимента

| $M_S$, г | Ж:Т | Т, °С | $pH_{кон}$ | $G_{NaOH}$, кг/т | $G_{Na2SO3}$, т/т S | $G_{O2}$, нл/мин | $T_{кон}$, ч | Выход твердого, % | Разбавитель |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 7 | 80 | 6,06 | 245 | 1,52 | 1,5 | 12 | 29,9 | D |

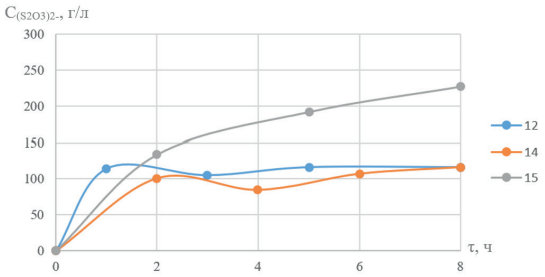



Рисунок 9 – Влияние Ж:Т на степень перехода серы в раствор при $G_{O2}$=0,4 нл/мин, Т=80°С

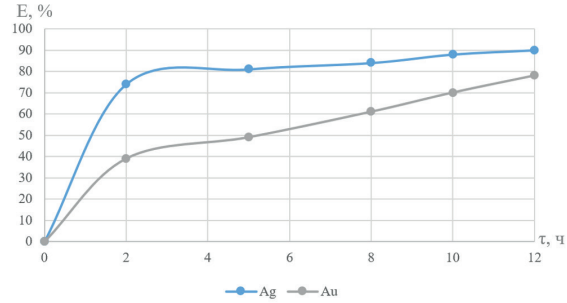



Рисунок 10 – Извлечение серебра и золота в раствор в зависимости от времени

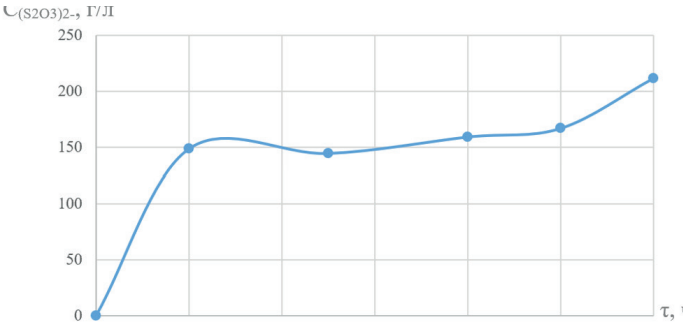



Рисунок 11 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени

2-4). При ведении процесса без подачи кислорода скорость растворения серы значительно зависит от температуры, с началом подачи кислорода влияние температуры резко снижается (см. рис. 3 и 4).

С увеличением температуры и с течением времени влияние процессов, приводящих к накоплению поливалентных форм серы, сульфидов и элементной серы, возрастает.

Важно отметить, что при температуре 60 °С скорость образования тиосульфат-иона может быть недостаточной для эффективного выщелачивания золота и серебра, в то же время при температуре 80 °С растворение серы происходит достаточно быстро.

Во время проведения опытов отбирались пробы растворов для определения состава жидкой фазы в зависимости от времени. Согласно результатам химического анализа (опыт 16), на тиосульфатную серу уже через 2 ч после начала процесса приходится более 90 % от всех непредельных форм серы и около 70 % суммарной серы в процессе.

В опытах 10–13 исследовалось влияние оборотных тиосульфатных растворов на состав равновесной водной фазы. В опыте 11 в качестве оборотного раствора использовали конечный раствор после опыта 10, а в опыте 13 использовали в качестве оборотного раствора конечный раствор после опыта 12. Изменение содержания тиосульфатного аниона от времени для данных опытов представлена на рис. 6. Использование оборотных растворов позволяет уменьшить расход щелочи и сульфита, обеспечивая необходимую концентрацию тиосульфатного аниона в растворе. Также возможно накопление поливалентных форм серы (см. рис. 7).

Влияние Ж:Т на процесс растворения серы сульфитом рассмотрен на примере опытов 12, 14 и 15. По рисункам 8 и 9 можно сделать вывод, что уменьшение Ж:Т не привело к снижению концентрации тиосульфатного аниона, при этом степень перехода серы в раствор снизилась, что может быть связано с более низким расходом щелочи. Стоит отметить, что снижение Ж:Т позволяет сократить расходы щелочи и сульфита натрия для получения необходимых концентраций тиосульфат-иона в растворе.

В результате проведенных исследований были определены параметры для последующих исследований процесса с реальным материалом:

- температура 60–80 °С;
- удельный расход кислорода 0,5–1,5 нл/мин;
- удельный расход NaOH 250–270 кг/т элементной серы в кеке выщелачивания при первоначальном запуске и 150–170 кг/т – при использовании оборотных растворов;
- удельный расход сульфита натрия 700-800 кг/т элементной серы в кеке выщелачивания при первоначальном запуске и 70,0–80,0 кг/т при использовании оборотных растворов.

Дальнейшие уточнения параметров проводились для материала, содержащего элементарную серу, 150-250 г/т серебра, 1-5 г/т золота. В результате проведения исследований на данном материале (см. таблицу 2) были достигнуты извлечения благородных металлов, представленные на рисунке 10, изменение количества тиосульфата в растворе от времени – на рисунке 11.

## Список литературы


1 Adams, M. (Ed.). (2016). Advances in gold ore processing. Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2;

2 Никитина, Т. Ю., & Петров, Г. В. (2021). Современное состояние и технологические перспективы применения малотоксичных растворителей золота для переработки техногенного сырья. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова, 19(1), 17-28. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28;

3 Neag, E., Kovacs, E., Dinca, Z., Török, A. I., Varaticeanu, C., & Levei, E. A. (2020). Hydrometallurgical recovery of gold from mining wastes. In Strategies of Sustainable Solid Waste Management. IntechOpen. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94597;

4 Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. International Journal of Mineral Processing, 164, 6-10. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003;

5 Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. Ч. I-Изд. 4-е, испр. Л.: Издательство «Химия», 1974г, 792с.

6 Вассерман И.М. Производство минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1654г, 350с.

7 Т.Д. Авербух, А.Е. Телепнева, И.Г. Бляхер, М.С. Гофман. Технология сульфитов. М.: Химия, 1984г. 175 с.

8 Sun, C. B., Zhang, X. L., Kou, J., & Xing, Y. (2020). A review of gold extraction using noncyanide lixiviants: Fundamentals, advancements, and challenges toward alkaline sulfur-containing leaching agents. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 27 (4), 417-431. http://dx.doi.org/10.1007/s12613-019-1955-x;

# SULFITE DISSOLUTION OF ELEMENTAL SULFUR TO PRODUCE THIOSULFATE

***Bekirova B.R.***[1], ***Archipov S.A.***[1]
[1]Nietz Technologies, Saint-Petersburg, Russian Federation
bekirova-v@gidrometall.ru

Environmental problems when working with cyanide solutions and waste streams from cyanidation in some areas affect the sustainability of the entire gold mining industry [1]. Regulatory requirements for the use and transportation of this reagent, which is deadly to humans and the environment, are being strengthened. Countries such as Germany, Hungary, the Czech Republic, Slovakia, the USA (Montana) and Argentina (some provincial cities) have banned the use of cyanide in gold mining [2].

The world community is increasingly inclined to search for alternative methods that can replace cyanidation [3]. Due to its non-toxic nature, acceptable rates of gold leaching and high extraction of gold from sulfide ores containing copper and carbon-containing materials, thiosulfate leaching of precious metals is getting increasing attention [4].

The main problems of the thiosulfate process are related to the decomposition of thiosulfate and its regeneration, which increases its consumption and, consequently, transport costs [1].

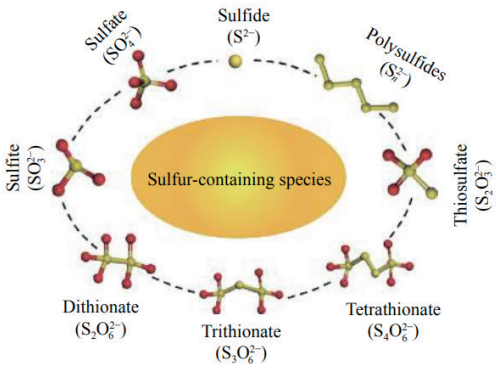



Figure 1 – Forms of sulfur [8]

For gold- and silver-bearing raw materials containing elemental sulfur, the problem of high consumption of thiosulfate reagent can be solved by using elemental sulfur for the synthesis of thiosulfate and turnover of solutions of unsaturated forms of sulfur.

The formation of thiosulfate in the interaction of sulfur and sulfide occurs by reaction [5-7]:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3 \quad (1)$$

The conversion of sulfur to the active state to increase the rate of dissolution of sulfur can be achieved by adding NaOH, then the process proceeds according to the following reactions:

$$6NaOH+6S=2Na_2S_2+ Na_2S_2O_3 + 3H_2O \quad (2)$$

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2S \quad (3)$$

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \quad (4)$$

Thiosulfate is metastable and can pass into other forms of sulfur. Under the influence of various factors, it can turn into sulfite, sulfide, sulfate, polythionates, elemental sulfur (see Fig.1). This leads to increased reagent consumption and the formation of passivating sulfide films on precious metals. Thiosulfate can be regenerated from metastable forms, but

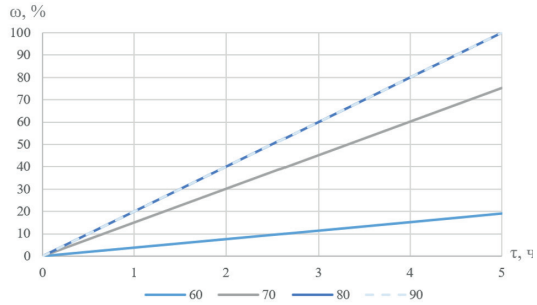



Figure 2 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O2}$=0 nl/min; $G_{Na2SO3}$=3,0 t/t S; $G_{NaOH}$=288 kg/t S

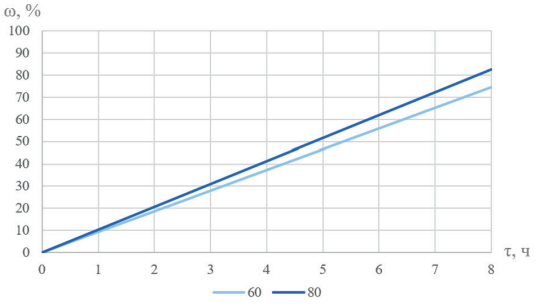



Figure 3 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O2}$=0,4 nl/min; $G_{Na2SO3}$=3,0 t/t S; $G_{NaOH}$=288 kg/t S

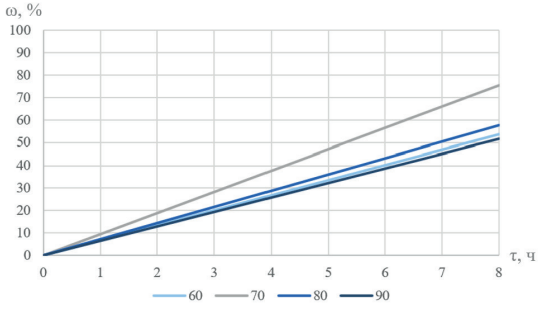



Figure 4 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O2}$=3 nl/min; GNa2SO3=3,0 t/t S; GNaOH=288 kg/t S

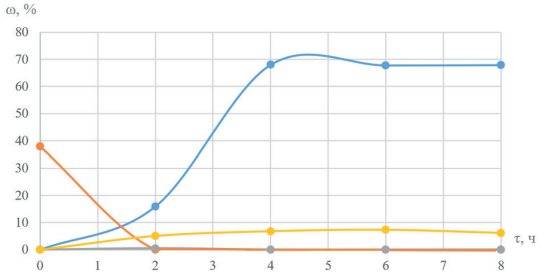



Figure 5 – The degree of transition of total sulfur into solution in the form of thiosulfate, sulfate, sulfide and polysulfide sulfur from time in the experiment 16

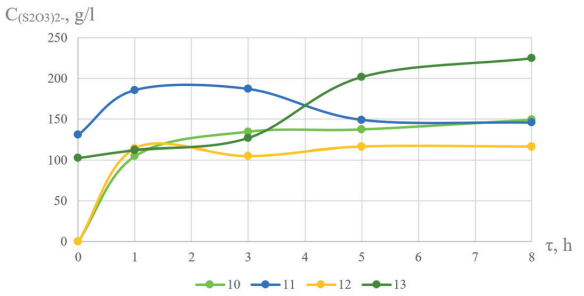



Figure 6 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time for experiments 10, 11, 12, 13

the sulfate form is relatively stable and the transition of thiosulfate into it determines irretrievable losses [8].

The influence of various factors on the process of dissolution of elemental sulfur with sulfite was studied, such as alkali consumption, sulfite consumption, process temperature, L:S, sulfur-sulfite ratio, process duration, oxygen consumption. The initial data are given in Table 1.

Explanation to Table 1 : $m_S$ – the initial mass of elemental sulfur, $G_{NaOH}$ – the specific consumption of alkali, $G_{Na2SO3}$ – the specific consumption of sodium sulfite, $G_{O2}$ – oxygen consumption, τ – the duration of the process, ω – the final degree of dissolution of sulfur, D – distilled water, C – a circulating solution.

The highest degree of sulfur dissolution is typical for experiments without oxygen supply at T > 80 ° C (see Fig. 2). For the process at T = 70 ° C, the effect of oxygen on dissolution is not significantly expressed.

After analyzing the results, this can be concluded that the degree of transition of sulfur into solution increases with increasing temperature and contact time (see Fig. 2-4). When conducting the process without oxygen supply, the rate of sulfur dissolution significantly depends on temperature, with the beginning of oxygen supply, the effect of temperature decreases sharply (see Fig. 3 and 4).

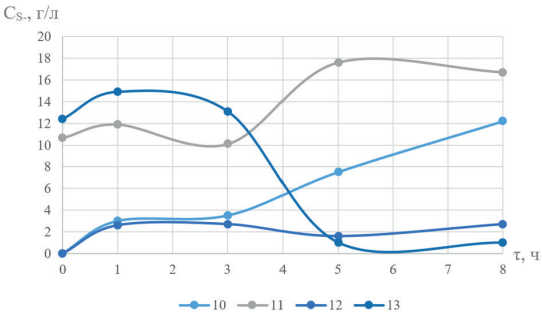



Figure 7 – Dependence of the total concentration of sulfide and polysulfide sulfur in solution from time for experiments 10, 11 without oxygen supply and 12, 13 with oxygen supply

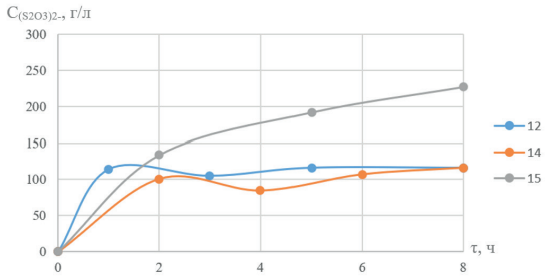



Figure 8 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time for experiments 12, 14 and 15

## Table 1 – Experimental parameters

| № | $m_S$, g | L:S | T,°C | $G_{NaOH}$, t/t S | $G_{Na2SO3}$, t/t S | $G_{O2}$, nl/min | τ, ч | ω, % | Diluent |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 0 | 8 | 31,2 | D |
| 2 | 80 | 12,5 | 70 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 75,2 | D |
| 3 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 99,9 | D |
| 4 | 80 | 12,5 | 90 | 0,29 | 3,0 | 0 | 5 | 99,9 | D |
| 5 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 8 | 53,5 | D |
| 6 | 80 | 12,5 | 70 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 6 | 75,5 | D |
| 7 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 5 | 57,5 | D |
| 8 | 80 | 12,5 | 90 | 0,29 | 3,0 | 3,0 | 5 | 51,6 | D |
| 9 | 80 | 12,5 | 60 | 0,29 | 3,0 | 0,4 | 8 | 74,5 | D |
| 10 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 1,63 | 0 | 8 | 82,5 | D |
| 11 | 80 | 12,5 | 80 | 0,00 | 0,88 | 0 | 8 | 24,1 | C+D |
| 12 | 80 | 12,5 | 80 | 0,29 | 1,63 | 0,4 | 8 | 66,6 | D |
| 13 | 80 | 12,5 | 80 | 0,15 | 0,88 | 0,4 | 8 | 37,5 | C+D |
| 14 | 52,5 | 7,5 | 80 | 0,29 | 1,14 | 0,4 | 8 | 73,4 | D |
| 15 | 105 | 4,0 | 80 | 0,14 | 0,86 | 0,4 | 8 | 38,0 | D |
| 16 | 52,5 | 7,5 | 80 | 0,29 | 1,52 | 0,4 | 8 | 75,2 | D |

Explanation to Table 1 : $m_S$ – the initial mass of elemental sulfur, GNaOH – the specific consumption of alkali, $GNa_2SO_3$ – the specific consumption of sodium sulfite, $GO_2$ – oxygen consumption, τ – the duration of the process, ω – the final degree of dissolution of sulfur, D – distilled water, C – a circulating solution.

## Table 2 – Experimental parameters

| $M_S$, g | L:S | T, °C | $pH_{кон}$ | $G_{NaOH}$, kg/t | $G_{Na2SO3}$, t/t S | $G_{O2}$, nl/min | $T_{кон}$, h | The proportion of solid, % | Diluent |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 7 | 80 | 6,06 | 245 | 1,52 | 1,5 | 12 | 29,9 | D |

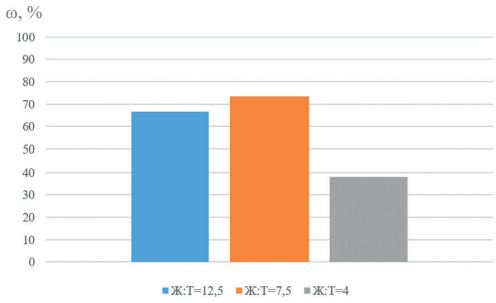



Figure 9 – Influence of L:S on the degree of transition of sulfur into solution at $G_{O2}$=0,4 nl/min, T=80°C

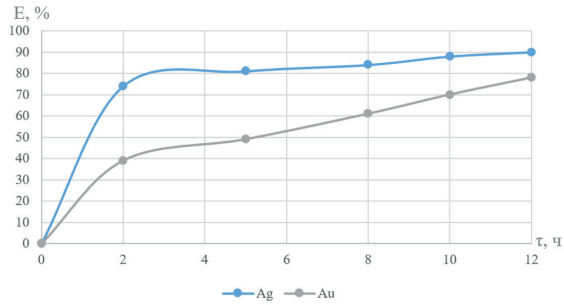



Figure 10 – Extraction of silver and gold into solution depending from time

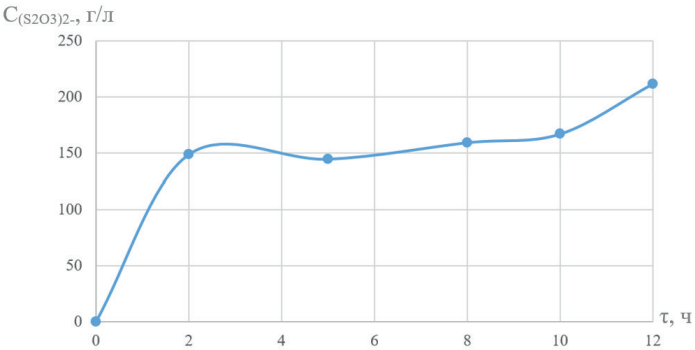



Figure 11 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time

With increasing temperature and over time, the influence of processes leading to the accumulation of polyvalent forms of sulfur, sulfides and elemental sulfur increases.

It is important to note that at a temperature of 60 ° C, the rate of formation of thiosulfate ion may be insufficient for effective leaching of gold and silver, at the same time, at a temperature of 80 ° C, the dissolution of sulfur occurs quite quickly.

During the experiments, samples of solutions were taken to determine the composition of the liquid phase depending on time. According to the results of chemical analysis (experiment 16), thiosulfate sulfur accounts for more than 90 % of all unsaturated forms of sulfur and about 70 % of the total sulfur in the process within 2 hours after the start of the process.

In experiments 10-13, the effect of circulating thiosulfate solutions on the composition of the equilibrium aqueous phase was studied. In experiment 11, the final solution was used as a circulating solution after experiment 10, and in experiment 13, the final solution was used as a circulating solution after experiment 12. The change in the content of the sulfate anion from time for these experiments is shown in Fig. 6. The use of circulating solutions reduces the consumption of alkali and sulfite, providing the necessary concentration of thiosulfate anion in solution. Accumulation of polyvalent forms of sulfur is also possible (see Fig. 7).

Influence of L:S effect on the process of sulfur dissolution with sulfite is considered by the example of experiments 12, 14 and 15. According to Figures 8 and 9, it can be concluded that the reduction of L:S did not lead to a decrease in the concentration of the thiosulfate anion, while the degree of transition of sulfur into the solution

decreased, which may be due to a lower consumption of alkali. It is worth noting that the decrease in L:S allows you to reduce the costs of alkali and sodium sulfite to obtain the necessary concentrations of thiosulfate ion in solution.

As a result of the conducted research, the parameters for subsequent studies of the process with real material were determined:

– temperature 60–80 °C;

– specific oxygen consumption 0,5–1,5 nl/min;

– specific consumption NaOH 250–270 kg/t elemental sulfur in the leaching cake at the initial start and 150-170 kg/t – when using recycled solutions;

– specific consumption of sodium sulfite is 700-800 kg/t of elemental sulfur in the leaching cake at the initial start and 70.0–80.0 kg /t when using recycled solutions.

Further refinement of the parameters was carried out for a material containing elemental sulfur, 150-250 g/t of silver, 1-5 g/t of gold. As a result of research on this material (see Table 2), the extraction of precious metals was achieved, shown in Figure 10, the change in the amount of thiosulfate in solution from time – in Figure 11.

## References


1 Adams, M. (Ed.). (2016). Advances in gold ore processing. Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2;

2 Никитина, Т. Ю., & Петров, Г. В. (2021). Современное состояние и технологические перспективы применения малотоксичных растворителей золота для переработки техногенного сырья. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова, 19(1), 17-28. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28;

3 Neag, E., Kovacs, E., Dinca, Z., Török, A. I., Varaticeanu, C., & Levei, E. A. (2020). Hydrometallurgical recovery of gold from mining wastes. In Strategies of Sustainable Solid Waste Management. IntechOpen. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94597;

4 Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. International Journal of Mineral Processing, 164, 6-10. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003;

5 Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. Ч. I-Изд. 4-е, испр. Л.: Издательство «Химия», 1974г, 792с.

6 Вассерман И.М. Производство минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1654г, 350с.

7 Т.Д. Авербух, А.Е. Телепнева, И.Г. Бляхер, М.С. Гофман. Технология сульфитов. М.: Химия, 1984г. 175 с.

8 Sun, C. B., Zhang, X. L., Kou, J., & Xing, Y. (2020). A review of gold extraction using noncyanide lixiviants: Fundamentals, advancements, and challenges toward alkaline sulfur-containing leaching agents. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 27 (4), 417-431. http://dx.doi.org/10.1007/s12613-019-1955-x;

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.119-124

# СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛА ВАЛЛЕРИИТ

***Борисов Р.В.***[1,2]***, Лихацкий М.Н.***[1]***, Карачаров А.А.***[1]***, Воробьев С.А.***[1]***, Иванеева А.Д.***[1]
[1]ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск
roma_boris@list.ru

Валлериит представляет собой слоистый минерал, состоящий из чередующихся слоев сульфида Cu-Fe и брусита, с замещением части катионов магния алюминием и железом [1-3]. Свойства и характеристики валлериитов значительно зависят от его состава и присутствия примесей. Также для минералов группы валлериита характерны значительные различия в сульфидной и гидроксидной частях [4]. Указанные слоистые минералы довольно редки, но в природе встречается несколько рудных месторождений в Западной Сибири в России, например, Норильские «медистые» руды [5] и Кингашские медно-никелевые руды [6]. Такие руды представляют коммерческую ценность в качестве источника меди, никеля и других цветных и благородных металлов, которые присутствуют как в валлериите, так и других сопутствующих минералах. Флотационнное извлечение слоистых минералов из таких руд неудовлетворительно, что связано с особыми, и, возможно, малоизученными свойствами валлериита [7]. Технологии переработки валлериитовых руд также не реализована и промышленная эксплуатация практически не ведется [8]. С другой стороны, представляет фундаментальный интерес для наук о Земле, обогащения полезных ископаемых и материаловедения изучение механизмов формирования, исследование физических и химических свойства минералов семейства валлериитов как уникальных двумерных композиционных материалов.

Таким образом, представляет интерес исследование физико-химическими методами природных образцов валлериита Кингашского месторождения, которые, к сожалению, не всегда удавалось выделить в чистом виде, ввиду того, что они были связаны с пирротином, серпентином и халькопиритом, и образцов синтетического валериита, которые удалось получить в чистом виде, без каких-либо примесей [9].

Цель настоящей работы - выявить и сравнить специфические особенности валлериита, встречающегося как в минеральном сырье в ассоциации с примесными фазами, так и полученного искусственно в лабораторных условиях.

## Экспериментальная часть

Образцы Кингашского валериита были получены из Музея геологии (Красноярск, Россия), разрезаны алмазной пилой с получением пластин валлериита толщиной 2-5 мм на породообразующих минералах. Синтетический валлериит получали в виде

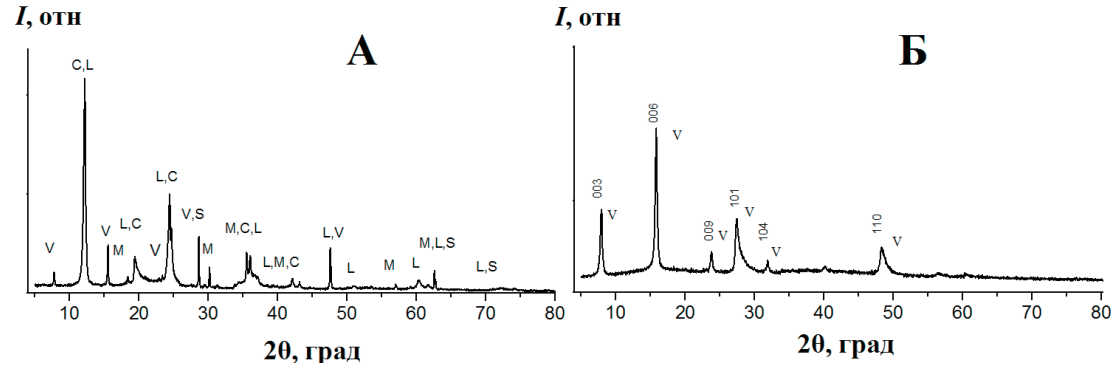



Рисунок 1 - Рентгенограмма Кингашской валлериитовой руды (а) в сравнении с синтетическим валлериитом (б) (обозначены основные межплоскостные расстояния). Отражения от минеральных фаз отмечены как V относятся к валлериту (PDF 01-073-0517), M – магнетит (01-089-3854), L – лизардит (01-089-6206), C – хризотил (00 -010-0380).

чешуек поперечными размерами около 100-200 нм и толщиной 10-20 нм в гидротермальных условиях при 160°C. Детально методика и характеристики синтетического материала рассмотрены в работе [9]. Образцы валлериита были исследованы с применением современных физико-химических методов. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии проводили при ускоряющем напряжении 15 кэВ, на приборе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия). Порошковые рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с использованием Cu Kα-излучения. Мессбауэровские эксперименты с $^{57}$Fe проводились на спектрометре МС-1104Эм (Кордон, Россия) и источнике $^{57}$Co(Rh) при комнатной температуре в режиме пропускания с порошкообразными образцами. Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS, Германия), оснащенном полусферическим анализатором энергии PHOIBOS 150 MCD9, с использованием монохроматического Al Kα-излучения при энергии пропускания анализатора 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для сканирования узких областей с высоким разрешением. Термогравиметрический (ТГ/ДТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на приборе STA449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 °/мин в аргоне или воздухе. Дзета-потенциалы измеряли с помощью анализатора SurPASS 3 (Anton Paar, Австрия) для минеральной фракции -125+75 мкм в зависимости от pH.

## Результаты и обсуждение

Рентгенофазовым анализом установлено (рис. 1), что основными компонентами образцов природного валлериита являются минералы группы серпентинов лизардит и хризотил, имеющие близкий состав $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ и кристаллическую структуру, а также валлериит и магнетит. Полнопрофильным анализом рассчитаны концентрации серпентинов, валлериитовой и магнетитовой фаз 81 %, 11 % и 5 % соответственно. На дифракторграмме синтетического валлериита присутствуют рефлексы, отвечающие фазе валлериита (PDF 01-073-0517).

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии для природного образца характерно срастание трех основных минералов. Средний состав образца можно описать формулой: $Cu_{0,87}Fe_{1,47}S_2 \cdot Mg_{1,42}Al_{0,105}Si_{0,14}(OH)_{4,48}$. Примечательно, что содержание Al ниже содержания Si, который обычно практически отсутствует в валлериитах, поэтому эти элементы могут быть в значительной степени обусловлены незначительными включениями пустой породы и загрязнениями. Состав наиболее распространенной фазы с атомным отношением Mg/Si, равным 1,6, близок к номинальной формуле лизардита и хризотила. Обнаружены отдельно лежащие зерна магнетита с размерами около 5-20 мкм.

Типичный мессбауэровский спектр валлериитсодержащих образцов состоит из трех зеемановских секстетов с соотношением 1:2, причем сверхтонкие параметры двух из них хорошо согласуются с параметрами магнетита $Fe_3O_4$. Интенсивность сигналов магнетита соответствует почти 70% от общего числа атомов Fe. Парамагнитный дублет с изомерным сдвигом IS 0,4 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,96 мм/с, наблюдаемый как в синтетических, так и в природных валлериитах можно отнести к октаэдрическим позициям $Fe^{3+}$-O в гидроксидных слоях валлериита и/или в серпентинах с IS 0,32-0,4 мм и QS 0,99-0,75 мм/с. Значительный избыток железа, обнаруженный в валлериите позволяет предположить, что 30-40% железа находится в гидроксидных слоях, вероятно, в виде преобладающих двухвалентных катионов, вносящих вклад в дублет d1 вместе с примесью $Fe^{2+}$ в серпентинах.

Методом РФЭС определен состав приповерхностной минеральной области глубиной несколько нанометров, усредненный по поверхности образца из-за отсутствия латерального разрешения. Спектры высокого разрешения предоставляют информацию о степени окисления и химической связи конкретных элементов. Концентрации элементов в руде удовлетворительно согласуются с данными рентгеноспектрального анализа. По сравнению с чистым синтетическим валлериитом содержание Cu и S более чем в два раза ниже, так как в других фазах элементы отсутствуют. Спектры Fe 2p включают вклады нескольких фаз и химических веществ, каждый из которых демонстрирует мультиплетные наборы линий, поэтому их разделение представляет значительные трудности. Спектры чистого валлериита хорошо согласуются с двумя компонентами из пяти линий для частиц $Fe^{3+}$-S (первый пик при 707,8 эВ) и $Fe^{3+}$-OH (711 эВ). Таким образом, спектры Fe 2p и 3p подтверждают, что формы $Fe^{2+}$ встречаются в образце руды Кингаш, но отсутствуют в синтетическом валлериите. Установлено, что данные РФЭС показывают сравнимые площади поверхности серпентинов и валлериита и незначительные обнажения магнетита в образце кингашской руды. Спектры также показывают, что химическое состояние элементов в синтетических и природных валлериитах очень похоже.

Термическая стабильность валлериитов представляет интерес для понимания механизмов образования минералов, реакционной способности и потенциальной обработки минералов или применения материалов. Нагрев

в инертной среде приводит к незначительным эндотермическим эффектам и потере около 1,3 % от общей массы в интервале температур от 460 до 580°C, что может быть связано с превращением серпентинов и валлериита и с выделением воды из гидроксидных слоев. Для синтетического валлериита характерно протекание процесса десорбции воды уже от 50°C. При 500-580°C отмечается протекание эндотермического процесса, по всей видимости, дегидратации бруситного слоя. Массовое разложение серпентинов в образце Кингашской руды происходит при максимуме температуры 723°C и с потерей около 11 мас.%.

Дзета-потенциал является важным индикатором состояния и реакционной способности границ раздела твердой и водной среды. Гидрофильные серпентины магния проявляют положительный дзета-потенциал в интервале pH 7-11, характерном для пенной флотации, и прилипают к отрицательно заряженным поверхностям сульфидных минералов, подавляя их флотационное извлечение. Можно ожидать, что в валлериитах, покрытых положительно заряженными (ввиду присутствия катонов $Al^{3+}$) бруситоподобными слоями, сульфидные листы заряжены отрицательно. Однако, сопоставление данных РФЭС с измеренными дзета-потенциалами показало, что в случае с синтетическими валлеритами, субмикронные чешуйки имеют отрицательный дзета-потенциал, почти не зависящий от pH. В случае образцов природного валлериита дзета-потенциалы обычно отрицательны (от -10 мВ до -25 мВ), и ниже, чем у чистой синтетической фазы. Эти данные указывают на то, что валлериит в породах Кингаш имеет отрицательный дзета-потенциал, аналогичный синтетической фазе, а положительный заряд создается мелкими серпентиновыми частицами, отложившимися на поверхности валлериита, в основном при более низких pH.

## Выводы

Таким образом, слоистые минералы группы валлериита представляют интерес в связи с их необычной двумерной структурой, механизмами образования, физико-химическими свойствами, сведения о которых позволят вовлекать руды, содержащие такие минералы в переработку. Изучены образцы медно-никелевых руд Кингашского месторождения, содержащие 10-25% валлериита в ассоциации с серпентинами (лизардит и хризотил) и магнетитом, с использованием сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные данные для природного валлериита сопоставлены для чистого синтетического валлериита, полученного гидротермальным способом. Установлено, что в Кингашском валлерииите содержится избыточное железо относительно стехиометрии $CuFeS_2$, которое в основном встречается в виде форм $Fe3^{+}$-OH в гидроксидных слоях валлериита, тогда как центры $Fe^{2+}$-OH, обнаруженные как мессбауэровской спектроскопией, так и РФЭС, обусловлены присутствие примесных фаз серпентинов. Термический анализ показал, что валлериты теряют воду из гидроксидных слоев при температуре около 500°C в инертной атмосфере; а в окислительной атмосфере сульфидные слои окисляются с экзотермическим пиком около 450°C.

Измерения дзета-потенциала довольно крупных частиц с использованием метода потенциала потока показали, что поверхность валлериита заряжена отрицательно, в то время как положительные значения более мелких частиц при низких pH обусловлены серпентином.


## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321. В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН


## Список литературы


1 Chamberlain J.A., Delabio R. N. Mackinawite and valleriite in the Muskox intrusion.// Am. Mineral. 1965. V.50. P.682-695.

2 Organova N.I. Crystallochemistry of modulated and incommensurate structures in minerals.// Int. Geol. Rev. 1986. V.28. P.802-814. https://doi.org/10.1080/00206818609466322.

3 Evans H.T. Jr., Allman R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. // Z. fur Kristallogr. 1968. V.127. P.73-93. https://doi.org/10.1524/zkri.1968.127.1-4.73.

4 Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Vigasina M.F., Siidra O.I. Ekplexite $(Nb,Mo)S_2{\bullet}(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}$, Kaskasite $(Mo,Nb)S_2{\bullet}(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}$ and Manganokaskasite $(Mo,Nb)S_2{\bullet}(Mn_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}$, Three New Valleriite-Group Mineral Species from the Khibiny Alkaline Complex, Kola Peninsula, Russia. // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P.663–679. https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14.

5 Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона (север Центральной Сибири). Наука, СПб, 2002. 822с.

6 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 Geol. Rev. 2017. V. 81. P. 1–9. http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.024.

7 Algebraistova N.K., Perfileva N.S., Markova S.A., Razvayznaya A.V., Groo E.A., Kondratieva A.A., Macshanin A.V. The development combinative ore-dressing scheme of Kingash ore,// J. Siberian Fed. Univ. Eng. Technol. 2012. V.7. P.777-782.

8 Laptev Yu. V.; Shevchenko V. S.; Urakaev F. Kh. Sulphidation of valleriite in $SO_2$ solutions.// Hydrometallurgy. 2009. V.98. P. 201–205. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.018.

9 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., Zharkov, A.S. Krylov S.M., Krylova S.N., Nemtsev I.V.. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu-Fe sulfide and Mg-based hydroxide. J. Mater. Chem. A. 2022. V.10. P. 9621–9634. hpps://doi.org/10.1039/D2TA00877G.

# COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF NATURAL AND SYNTHETIC MINERAL VALLERIITE

***Borisov R.V.***[1,2], ***Likhatski M.N.***[1], ***Karacharov A.A.***[1], ***Vorobyev S.A.***[1], ***Ivaneeva A.D.***[1]
[1] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia
[2] Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk
roma_boris@list.ru

Layered minerals of the vallerite group are of interest due to their unusual two-dimensional structure, formation mechanisms, physical and chemical properties, information about which will allow ores containing such minerals to be involved in processing. Samples of copper-nickel ores of the Kingash deposit containing 10-25% vallerite in association with serpentines (lizardite and chrysotile) and magnetite were studied using scanning electron microscopy and electron microprobe analysis, Mössbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The data obtained for natural vallerite are compared to pure synthetic vallerite obtained by the hydrothermal method. It has been established that Kingash vallerite contains excess iron relative to the $CuFeS_2$ stoichiometry, which is mainly found in the form of $Fe^{3+}$-OH in the hydroxide layers of vallerite, while the $Fe^{2+}$-OH centers detected by both Mössbauer spectroscopy and XPS are due to the presence of impurity phases of serpentines. Thermal analysis has shown that valerite loses water from its hydroxide layers at about 500°C in an inert atmosphere; and in an oxidizing atmosphere, the sulfide layers are oxidized with an exothermic peak around 450°C. Measurements of the zeta potential of rather large particles using the flow potential method showed that the surface of vallerite is negatively charged, while the positive values of smaller particles at low pH are due to serpentine.

This research was supported by the Russian Science Foundation, project 22-13-00321.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.125-139

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОУРАНОВЫХ РУД

***Анохин Р.Р., Лях С.И.***
ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
anohin-r@gidrometall.ru

## Введение

В России и мире существуют значительные запасы золотоурановых руд, которые представляют особый интерес из-за возможности одновременной добычи золота, как основного ценного компонента, и урана, как сопутствующего. Из-за различий в формах нахождения золота и урана в руде, а также их химических и физических свойствах существует необходимость в разработке комплексной технологии переработки руд. Так, например, уран чаще всего находится в оксидной форме и достаточно легко вскрывается в сернокислотных и карбонатных растворах. Золото присутствует как в свободной форме, которое может быть выщелочено растворами цианидов, так и в упорной форме, что требует дополнительных операций для получения удовлетворительных результатов по вскрытию.

В данной работе исследовали возможность атмосферного и автоклавного окислительного выщелачивания золотоурановой пробы руды, а также флотационное обогащение исходной руды и остатка атмосферного сернокислотного выщелачивания.

## Основные способы переработки золотоурановых руд

Специфику технологических схем переработки золотоурановых руд, прежде всего, определяют состав и свойства сырья. Золото и уран в рудах, как правило, не образуют совместных минеральных ассоциаций. В рудах большая часть золота является упорной, т.е. тесно ассоциированной с сульфидными минералами, как правило, пиритом и арсенопиритом. Уран в рудах, в основном, находится в виде оксидных минералов. Из-за тонкой вкрапленности минералов урана в компонентах руды последние плохо поддаются механическому обогащению и извлечение урана из руд в большинстве случаев проводится химическим путём (выщелачивание растворами реагентов).

Технологические схемы переработки золотоурановых руд представляют собой довольно сложные многостадийные процессы. Технологии переработки золотоурановых руд базируются на 4 основных технологических процессах [1]:

- Выщелачивание урана (кислотное (сернокислотное) или карбонатное (содовое)).
- Флотационное обогащение.
- Окислительный обжиг.
- Цианирование.

Указанные технологические приёмы могут применяться в различной последовательности и в различных сочетаниях, дополняя друг друга, что позволяет организовывать производство золота и урана из комплексных руд в рамках одного предприятия.

**Таблица 1 – Химический состав исходной руды**

| Элемент | Значение (%) | Элемент | Значение (%) |
|---|---|---|---|
| Au (г/т) | 1,4 | C | 0,2 |
| Ag (г/т) | 7,8 | $C_{орг}$ | < 0,1 |
| U (г/т) | 32,9 | Zn | < 0,01 |
| As | 0,04 | Mg | 0,1 |
| F | 2,3 | Mn | 0,02 |
| S | 1,3 | Na | 0,8 |
| $S(SO_4)$ | 0,1 | Sb | < 0,01 |
| $S_0$ | < 0,5 | Co | < 0,01 |
| Si | 29,9 | Cr | 0,03 |
| Al | 7,3 | Cu | < 0,01 |
| K | 7,8 | Hg | 0,3 |
| Ca | 0,5 | Ni | 0,02 |

**Таблица 2 – Физические свойства и гранулометрический состав измельчённой руды**

| D (г/см³) | W (%) | P(45) (%) | P(71) (%) | P(125) (%) | P(250) (%) | P(355) (%) | P(600) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,6 | 0,2 | 68 | 76 | 84 | 91 | 94 | 100 |

Примечание: D – плотность (г/см³); W – влажность (%); P(N) – содержание класса частиц -N мкм (%)

## Исходные материалы

Для проведения исследований была использована технологическая проба руды, химический состав и физические свойства которой приведены в таблицах 1 и 2. На рисунке 1 представлены формы приуроченности золота в руде.

Исследуемая проба руды характеризовалась относительно невысоким содержанием золота (1,4 г/т) и крайне низким содержанием урана (32,9 г/т), содержание серебра составляло 7,8 г/т. Содержание общей серы находилось на уровне 1,3 %, подавляющая часть которой была представлена сульфидной формой. Основными компонентами в руде являются силикатные и алюмосиликатные минералы.

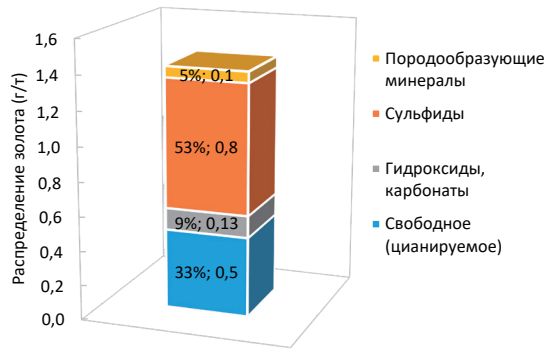



Рисунок 1 – Формы приуроченности золота в руде

Содержание карбонатного углерода в руде небольшое (0,2 %), что позволяет рассчитывать на эффективную реализацию технологии кислотного выщелачивания с умеренным расходом серной кислоты.

Относительно небольшие содержания ценных компонентов (золото, серебро и уран) и упорность руды к их извлечению могут представлять технологические сложности.

### Прямое выщелачивание

Согласно данным химического анализа исследуемой руды (таблица 1) содержания Ca и Mg, основных «потребителей» кислоты при сернокислотном выщелачивании, было невысокими (0,5 % и 0,1 %). Небольшое содержание карбонатов в руде позволяло рассчитывать на её эффективное выщелачивание традиционным способом – серной кислотой с умеренным расходом реагента.

Основным минералом урана в руде является браннерит [2]. Для возможного повышения степени перехода урана в жидкую фазу пульпы при атмосферном выщелачивании использовали добавку окислителя, в качестве которого использовали азотную кислоту и газообразный кислород. При автоклавном окислительном выщелачивании в автоклав подавали только газообразный кислород.

Добавка окислителя на выщелачивание должна была оказать положительное влияние не только на уран, но и на извлечение золота из остатка при последующем цианировании за счёт окисления сульфидных минералов.

В качестве альтернативы сернокислотному процессу было проведено несколько опытов по карбонатному выщелачиванию руды. Выщелачивание вели растворами карбоната и бикарбоната натрия, в том числе с добавкой окислителя – газообразного кислорода.

Таким образом, на стадии выщелачивания руды одновременно пытались добиться высоких показателей по степени перехода урана в раствор и вскрытия частиц упорного золота, которые могут быть извлечены из остатков выщелачивания при последующем цианировании.

В проводимых опытах изучалось влияние температуры, плотности пульпы, концентрации серной кислоты, крупности руды, добавки окислителя, продолжительности, давления кислорода, выщелачивающего реагента.

При сернокислотном атмосферном выщелачивании (АВ) и автоклавном окислительном выщелачивании (АОВ) извлечение урана в раствор находилось на примерно одинаковом уровне 78–82 % при его остаточном содержании в кеках выщелачивания 7 г/т. При АВ основная часть урана растворялась в течение первого часа обработки руды раствором серной кислоты без добавки окислителя, что свидетельствовало о минимальной доле упорной минерализации урана в исследуемой пробе руды. С точки зрения извлечения урана в раствор добавка окислителя в пульпу при выщелачивании нецелесообразна, окислитель необходим для окисления сульфидов и вскрытия упорного золота.

При АОВ руды без добавки кислоты, собственной серной кислоты, образующейся при окислении сульфидной серы (1,3 %), было недостаточно для глубокого выщелачивания урана, степень его перехода в раствор не превышала 62 %. Добавка серной кислоты (35 г/л) способствовала повышению его извлечения в раствор до 78 %.

Добавка азотной кислоты (30–45 кг/т) при АВ позволяла окислить до 80 % сульфидной серы, что положительно сказывалось на извлечении золота. За 6 часов выщелачивания при 95 °С вскрывалось и извлекалось при последующем цианировании остатка выщелачивания около 40 % упорного золота.

Применение газообразного кислорода для окисления сульфидов в атмосферных условиях малоэффективно из-за низкой скорости окисления, в ос-

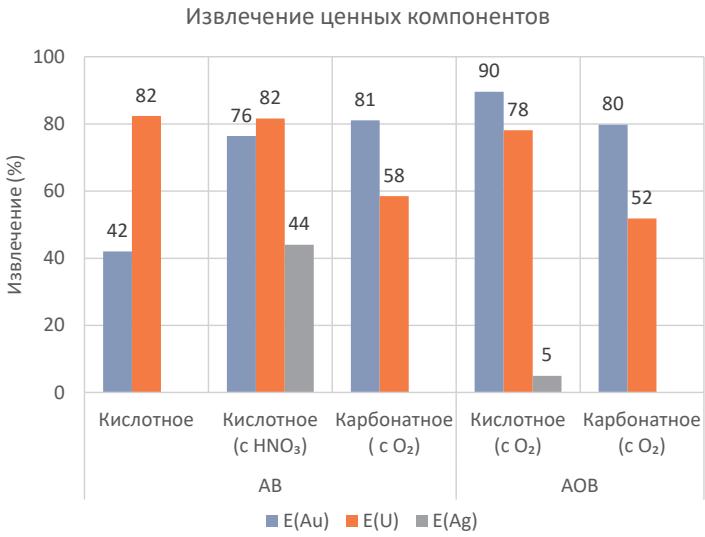



Рисунок 2 – Извлечение ценных компонентов из руды при АВ и АОВ

новном, пирита. При АВ за 6 часов выщелачивания удавалось окислить до 40 % сульфидной серы и, тем самым, повысить долю цианируемого золота в остатке выщелачивания до 50–53 %.

АОВ руды при 140 °С с постоянной подачей газообразного кислорода позволяло стабильно окислять за 4 часа до 85–90 % сульфидной серы и вскрывать большую часть упорного золота, которая становилась доступной для цианидного раствора при цианировании. Извлечение золота стабильно достигало 85–90 % при его остаточном содержании в кеках цианирования на уровне 0,15–0,20 г/т.

В качестве альтернативы сернокислотному выщелачиванию были проведены исследования по карбонатному (содовому) выщелачиванию руды. Степень перехода урана в жидкую фазу пульпы при АВ и АОВ руды растворами $Na_2CO_3$ (40 г/л) и $NaHCO_3$ (10 г/л) была на 20–30 % ниже (остаточное содержание урана в 2 раза выше), по сравнению с обработкой растворами серной кислоты.

При реализации карбонатного АВ и АОВ извлечение золота достигало 76–80 % при использовании в качестве окислителя газообразного кислорода. В щелочной среде окисление сульфидов проходило динамично, однако глубина окисления сульфидной серы (до 80 %) существенно уступала традиционному сернокислотному процессу. В таблице 3 приведены оптимальные параметры АВ и АОВ, на рисунке 2 извлечение ценных компонентов.

Реализация технологии АОВ затруднительна из-за низкого содержания серы (1,3 %). При автоклавной переработке малосернистых (до 5 % сульфидной серы) материалов возникает необходимость постоянной подачи в автоклав греющего пара для подогрева пульпы до рабочей температуры (увеличение операционных затрат), а также использования автоклава значительного объёма (увеличение капитальных затрат). С целью снижения капитальных и операционных затрат нужно, во-первых, проведение флотационного обогащения руды или продуктов её гидрометаллургической переработки (например, остаток атмосферного сернокислотного выщелачивания руды) для получения качественных по сере концентратов и уменьшения объёма пропускаемого

Таблица 3 – Оптимальные параметры АВ и АОВ

| Процесс | Параметр | Значение |
|---|---|---|
| Атмосферное выщелачивание | Концентрация серной кислоты | 50 г/л |
| | Температура | 95 °C |
| | Плотность пульпы (Ж:Т) | 1,5 – 3,0 г/г |
| | Крупность руды | 100% -600 мкм |
| | Добавка окислителя | HNO3 10 – 15 г/л |
| | Продолжительность | 6 ч |
| Автоклавное окислительное выщелачивание | Концентрация серной кислоты и условия её подачи | 35 г/л |
| | Температура | 140 – 170 °C |
| | Плотность пульпы (Ж:Т) | 2,5 г/г |
| | Крупность руды | 100% -600 мкм |
| | Давление кислорода | 7 бар |
| | Продолжительность | 4 ч |

через автоклав(ы) сырья, во-вторых, уменьшение времени пребывания материала в автоклаве, например, за счёт повышения параметров процесса (температура до 220–230 °C, давление кислорода до 6–7 бар).

Флотационное обогащение позволит на порядок уменьшить количество перерабатываемого на АОВ сырья и реализовать процесс в автотермическом режиме (без затрат на пар для поддержания температуры в автоклаве) за счёт повышения содержания сульфидной серы в концентрате.

## Флотационное обогащение руды и остатка атмосферного выщелачивания

Во всех тестах проводили три стадии флотации: основная и две контрольных.

В качестве регулятора кислотности (pH 10,5±0,5), в основном, использовали оксид кальция, который добавляли в пульпу в виде известкового молока. Расход извести был небольшим (3,0±0,7 кг), поэтому считали, что при таком её количестве она не оказывала заметного депрессирующего воздействия на пирит. В нескольких тестах использовали соду, при этом флотацию вели при pH пульпы 7–9, а также гидроксид натрия (pH пульпы 7–8).

На стадии флотации использовали следующие реагенты:

- собиратель – бутилксантогенат калия (БКК 100-400 г/т) или дибутиловый дитиофосфат натрия (DSP002 130-350 г/т);
- вспениватель – Т-80 (50-200 г/т) или метилизобутилкарбинол (МИБК 90-125 г/т).

Для улучшения показателей флотационного обогащения руды в некоторых тестах опробовали следующие технологические приёмы:

- Добавка $CuSO_4$ (50–200 г/т) – активатор сульфидов до добавки собирателя (БКК).
- Добавка жидкого стекла (100–200 г/т) – депрессор силикатов до добавки собирателя (БКК).
- Использование соснового масла (300 г/т) в качестве вспенивателя.

Активатор сульфидов или депрессор силикатов добавляли в пульпу после нейтрализации перед подачей собирателя.

При флотационном обогащении руды образовывалась пена достаточно низкого качества. В пенный продукт выделялось заметное количество породообразующих компонентов, выход концентрата достигал 6–10 %. Содержание золота в объединённом концентрате составляло 8–12 г/т, серы 9–13 %, серебра 45–48 г/т и урана 52–57 г/т.

Извлечение серы в концентрат достигало 65–67 %, при этом извлечение золота не превышало 52–54 % (35–36 % упорного и 18 % свободного).

Невысокое извлечение золота во флотационный концентрат может быть объяснено следующими факторами:

- Неполное извлечение сульфидов, с которыми ассоциировано упорное золото. Причина: нахождение части сульфидных минералов в сростках с силикатными и карбонатными минералами.
- Присутствие в руде свободного золота (порядка 42 %), часть которого может находиться в сростках с породообразующими компонентами.

При флотационном обогащении руды не происходило количественного перехода урана в концентрат. Это связано с тем, что уран находится в руде в форме оксидных минералов, которые, в основном, тонко вкраплены в породообразующие компоненты. В концентрат извлекалась часть урана (до 17 %), которая была ассоциирована с сульфидными минерами и частью пустой породы, перешедшей в пенный продукт.

Доля цианируемого золота в хвостах флотации составляла 30 %. Сквозное извлечение золота (в концентрат флотации и из хвостов флотации) при флотационном обогащении руды достигало 73–75 %.

При увеличении выхода концентрата повышалось извлечение упорного золота в пенный продукт и сквозное извлечение драгметалла, однако ухудшалось его качество (низкое содержание серы и золота).

Учитывая свойства золота, урана и сульфидных минералов в руде перспективным вариантом технологии её переработки может быть атмосферное выщелачивание (АВ) руды для перевода урана (80 % и более) в раствор с последующим флотационным обогащением остатка выщелачивания.

В отличие от руды в тестах по флотационному обогащению остатка АВ получалась пена достаточно высокого качества (густая, плотная). Улучшение показателей обогащения остатка АВ, по сравнению с исходной рудой, произошло в результате растворения карбонатных минералов при взаимодействии с серной кислотой и вскрытия, (возможно, активации) поверхности сульфидных минералов. Степень выделения сульфидной серы в концентрат повысилось до 73–90 %, что положительно сказалось на извлечении упорного золота в концентрат.

Для получения таких показателей необходимо проводить тщательную отмывку остатка АВ от остаточной серной кислоты. pH пульпы после репульпации остатка АВ в воде должен составлять 3,5–4,0 ед. При нейтрализации недостаточно промытого остатка АВ (pH пульпы 2,5±0,5 ед.) увеличивался расход

**Таблица 4 – Ключевые показатели флотационного обогащения руды и остатка её атмосферного выщелачивания**

| Показатель | Режим обогащения (регулятор среды – известь, собиратель – БКК, вспениватель – Т-80) | | Режим обогащения (регулятор среды – гидроксид натрия, собиратель – DSP002, вспениватель – МИБК) | |
|---|---|---|---|---|
| | Руда | Остаток атмосферного выщелачивания | | |
| Выход концентрата (%) | 6,3–9,7 | 4,2–4,3 | 3,0 | 14,6–17,7 |
| Извлечение Au в концентрат (%) | 52–54 | 66–79 | 52 | 57–63 |
| Извлечение Ag в концентрат (%) | 39–57 | 55–58 | 45 | 70-72 |
| Извлечение U в концентрат (%) | 10–17 | 7* | 6* | 21–22 |
| Извлечение S в концентрат (%) | 65–67 | 74–75 | 73 | 85–90 |
| Содержание Au в концентрате (г/т) | 7,8–11,8 | 22,5–27,4 | 25,4 | 9–10** |
| Содержание S в объединённом концентрате (%) | 8,6–13,0 | 20,9–21,5 | 29,4 | 11–13** |
| Остаточное содержание Au в хвостах флотации (г/т) | 0,6–0,8 | 0,6 | 0,8 | 0,7–0,8 |
| Доля цианируемого золота в хвостах флотации (%) | 30 | 52 | 64 | 77–81 |
| Остаточное содержание золота в кеках цианирования хвостов флотации (г/т) | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| Сквозное извлечение Au (%) | 73–75 | 82–83 | 82 | 92 |

Примечание:
* – основная часть урана (82 %) выделена в жидкую фазу пульпы при атмосферном выщелачивании;
** – концентрат основной флотации.

извести, что приводило к нарушению процесса обогащения.

При флотационном обогащении остатка АВ (в зависимости от выхода концентрата) получались концентраты с содержанием золота 9–27 г/т, 11–29 % серы и 51–114 г/т Ag. Флотоконцентраты такого состава пригодны для дальнейшей автоклавной переработки. Содержание серы обеспечит проведение процесса АОВ в автотермическом режиме. Отношение Au/S в материале позволяет рассчитывать на рентабельность его переработки.

Доля цианируемого золота в хвостах флотации составляла 52–81 %. Сквозное извлечение золота при флотационном обогащении остатка АВ достигало 82–92 %.

Повышение извлечения упорного золота в концентрат и, как следствие этого, сквозного извлечения драгметалла из остатка АВ возможно за счёт увеличения выхода концентрата. При выходе концентрата 18 % в него извлекалось до 90 % серы и около 48 % упорного золота, сквозное извлечение достигало 92 %. Такой вариант целесообразен при переработке низкокачественных концентратов на собственной производственной площадке, организованной на месторождении. При продаже концентрата расходы на его транспортировку будут значительными, а переработка может

оказаться нерентабельной. В таблице 4 приведены ключевые показатели флотационного обогащения руды и остатка её атмосферного выщелачивания.

При проведении дальнейших исследований по флотационному обогащению материалов особое внимание должно быть уделено уточнению оптимальной крупности и реагентного режима (расходы и комбинации флотореагентов), позволяющим максимально полно извлекать во флотоконцентрат сульфидные минералы и ассоциированные с ними частицы упорного золота.

## Выводы

В рамках проводимых исследований были определены:

- Оптимальные условия АВ и АОВ:
- при сернокислотном АВ с добавлением $HNO_3$ степень извлечения Au и U составила 75 – 80 и 80 – 82 % соответственно, извлечение Ag достигало 44 %;
- в случае АОВ с предварительной сернокислотной обработкой руды извлечение Au составило 90 %, а U 78 – 80%, извлечение Ag не превышало 5 %.
- Флотация руды не позволила добиться удовлетворительных результатов по извлечению ценных компонентов;
- При флотации остатка АВ в режиме CaO + БКК + Т-80, по сравнению с NaOH + DSP002 + МИБК удалось получить более богатый по Au и S флотоконцентрат, за счёт снижения выхода концентрата с 14,7 – 17,7 до 3,4 – 4,2 %, но при этом, уменьшается сквозное извлечение золота с 92 до 82 – 83 %.

## Список литературы


1 Лодейщиков В.В. Комплексное использование золотоурановых руд / В.В. Лодейщиков / Золотодобыча. – 2010. № 135. С. 6–10

2 Лабораторные исследования по изучению технологических свойств и определению возможной схемы переработки золотоурановых первичных руд месторождения Лунное. Окончательный отчёт / ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Екатеринбург, 2011. – 460 с.

# STUDY OF TECHNOLOGICAL PROCESSES OF PROCESSING GOLD-URANIUM ORES

*Anohin R.R., Lyakh S.I.*
LLC «SRC «Hydrometallurgy», St.-Petersburg, Russian Federation
anohin-r@gidrometall.ru

## Introduction

There are significant reserves of gold-uranium ores in Russia and the world, which are of particular interest due to the possibility of simultaneous mining of gold, as the main valuable component, and uranium, as an accompanying one. Due to the differences in the forms of gold and uranium in the ore, as well as their chemical and physical properties, there is a need to develop an integrated technology for processing ores. So, for example, uranium is most often in the oxide form and is quite easily opened in sulfuric acid and carbonate solutions. Gold is present both in a free form, which can be leached with cyanide solutions, and in a refractory form, which requires additional operations to obtain satisfactory opening results.

In this work, we investigated the possibility of atmospheric and autoclave oxidative leaching of a gold-uranium ore sample, as well as the flotation enrichment of the original ore and the residue of atmospheric sulfuric acid leaching.

## Main methods for processing gold-uranium ores

The specifics of technological schemes for the processing of gold-uranium ores are primarily determined by the composition and properties of raw materials. Gold and uranium in ores, as a rule, do not form joint mineral associations. In ores, most of the gold is refractory, i.e. closely associated with sulfide minerals, usually pyrite and arsenopyrite. Uranium in ores is mainly in the form of oxide minerals. Due to the fine dissemination of uranium minerals in ore components, the latter are difficult to mechanically enrich, and in most cases the extraction of uranium from ores is carried out chemically (leaching with reagent solutions).

Technological schemes for the processing of gold-uranium ores are rather complex multi-stage processes. Technologies for processing gold-uranium ores are based on 4 main technological processes [1]:

- Leaching of uranium (acidic (sulfuric acid) or carbonate (soda)).
- Flotation enrichment.
- Oxidative roasting.
- Cyanidation.

These technological methods can be applied in various sequences and in various combinations, complementing each other, which makes it possible to organize the production of gold and uranium from complex ores within the framework of one enterprise.

## Source materials

For research, a technological sample of ore was used, the chemical composition and physical properties of which are given in the tables.1 and 2. On the figure 1 forms of confinement of gold in ore are presented.

The studied ore sample was characterized by a relatively low gold content (1.4 g/t) and an extremely low uranium content (32.9 g/t), the silver content was 7.8 g/t. The content of total sulfur was at the level of 1.3 %, the

**Table 1 – Chemical composition of the original ore**

| Element | Concentration (%) | Element | Concentration (%) |
|---|---|---|---|
| Au (g/t) | 1.4 | C | 0.2 |
| Ag (g/t) | 7.8 | Corg | < 0.1 |
| U (g/t) | 32.9 | Zn | < 0.01 |
| As | 0.04 | Mg | 0.1 |
| F | 2.3 | Mn | 0.02 |
| S | 1.3 | Na | 0.8 |
| $S(SO_4)$ | 0.1 | Sb | < 0.01 |
| $S_0$ | < 0.5 | Co | < 0.01 |
| Si | 29.9 | Cr | 0.03 |
| Al | 7.3 | Cu | < 0.01 |
| K | 7.8 | Hg | 0.3 |
| Ca | 0.5 | Ni | 0.02 |

**Table 2 – Physical properties and particle size distribution of crushed ore**

| D ($g/cm^3$) | W (%) | P(45) (%) | P(71) (%) | P(125) (%) | P(250) (%) | P(355) (%) | P(600) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.6 | 0.2 | 68 | 76 | 84 | 91 | 94 | 100 |

Note: D - density (g / $cm^3$); W - humidity (%); P(N) – particle class content-N μm (%)

vast majority of which was represented by the sulfide form. The main components in the ore are silicate and aluminosilicate minerals.

The content of carbonate carbon in the ore is low (0.2%), which makes it possible to count on the effective implementation of acid leaching technology with a moderate consumption of sulfuric acid.

Relatively low content of valuable components (gold, silver and uranium) and the resistance of the ore to their extraction can present technological difficulties.

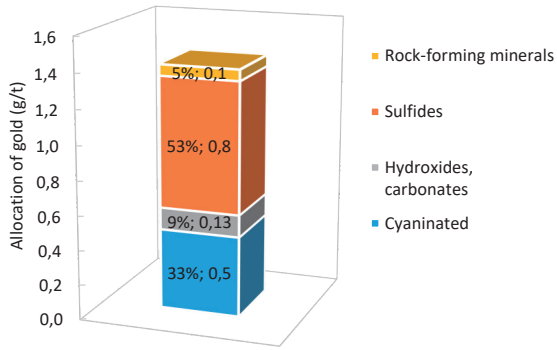



Figure 1 – Forms of confinement of gold in ore

## Direct leaching

According to the chemical analysis of the studied ore (table 1), the content of Ca and Mg, the main «consumers» of acid during sulfuric acid leaching, was low (0.5% and 0.1%). The low content of carbonates in the ore made it possible to count on its effective leaching by the traditional method - sulfuric acid with a moderate reagent consumption.

The main uranium mineral in the ore is brannerite [2]. For a possible increase in the degree of transition of uranium into the liquid phase of the pulp during atmospheric leaching, an additive of an oxidizing agent was used, which was used as nitric acid and gaseous oxygen. In high pressure leaching,

only gaseous oxygen was fed into the autoclave.

The addition of an oxidant to the leaching was supposed to have a positive effect not only on uranium, but also on the extraction of gold from the residue during subsequent cyanidation due to the oxidation of sulfide minerals.

As an alternative to the sulfuric acid process, several carbonate leaching experiments have been carried out. Leaching was carried out with solutions of sodium carbonate and bicarbonate, including with the addition of an oxidizing agent - gaseous oxygen.

Thus, at the stage of ore leaching, at the same time, they tried to achieve high rates in terms of the degree of transition of uranium into solution and the opening of refractory gold particles, which can be extracted from the leaching residues during subsequent cyanidation.

In the ongoing experiments, the influence of temperature, pulp density, sulfuric acid concentration, ore size, oxidizer addition, duration, oxygen pressure, leaching reagent was studied.

During sulfuric acid atmospheric leaching (AL) and high-pressure acidic leaching (HPAL), the extraction of uranium into solution was at approximately the same level of 78–82% with its residual content in the leaching cakes of 7 g/t. At AL, the main part of uranium was dissolved during the first hour of ore treatment with a sulfuric acid solution without the addition of an oxidizing agent, which indicated the minimum share of refractory mineralization of uranium in the ore sample under study. From the point of view of extracting uranium into solution, the addition of an oxidizing agent to the pulp during leaching is impractical, the oxidizing agent is necessary for the oxidation of sulfides and the opening of refractory gold.

In the case of HPAL of ore without the addition of acid, its own sulfuric acid formed during the oxidation of sulfide sulfur (1.3%) was not enough for deep leaching of uranium, the degree of its transition into solution did not exceed 62%. The addition of sulfuric acid (35 g/l) contributed to an increase in its extraction into solution up to 78%.

The addition of nitric acid (30–45 kg/t) at AL made it possible to oxidize up to 80% of sulfide sulfur, which had a positive effect on gold recovery. For 6 hours of leaching at 95 °C, about 40% of refractory gold was opened and removed during subsequent cyanidation of the leaching residue.

The use of gaseous oxygen for the oxidation of sulfides under atmospheric conditions is ineffective due to the low rate of oxidation, mainly of pyrite. At AL, it was possible to oxidize up to 40% of sulfide sulfur in 6 hours of leaching and, thereby, increase the share of cyanidable gold in the leaching residue to 50–53%.

HPAL of ores at 140°C with a constant supply of gaseous oxygen made it possible to stably oxidize up to 85–90% of sulfide sulfur in 4 hours and open up most of the refractory gold, which became available to the cyanide solution during cyanidation. Gold recovery consistently reached 85–90% with its residual content in cyanidation cakes at the level of 0.15–0.20 g/t.

As an alternative to sulfuric acid leaching, studies have been carried out on carbonate (soda) leaching of ore. The degree of transition of uranium into the liquid phase of the pulp during AL and HPAL of ore with solutions of $Na_2CO_3$ (40 g/l) and $NaHCO_3$ (10 g/l) was 20–30% lower (the residual content of uranium is

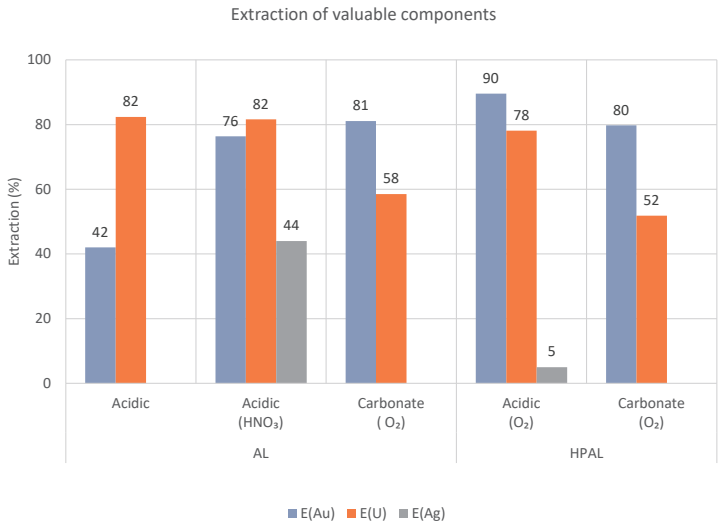



Figure 2 – Extraction of valuable components from ore during AL and HPAL

2 times higher), compared with treatment with solutions sulfuric acid.

With the implementation of carbonate AL and HPAL, the recovery of gold reached 76–80% when gaseous oxygen was used as an oxidizer. In an alkaline environment, the oxidation of sulfides proceeded dynamically, however, the depth of oxidation of sulfide sulfur (up to 80%) was significantly inferior to the traditional sulfuric acid process. Table 3 the optimal parameters AL and HPAL are shown, in the figure 2 extraction of valuable components.

Implementation of the HPAL technology is difficult due to the low sulfur content (1.3%). During autoclave processing of low-sulfur (up to 5% sulfide sulfur) materials, it becomes necessary to constantly supply heating steam to the autoclave to heat the pulp to the operating temperature (increase in operating costs), as well as to use a significant volume autoclave (increase in capital costs). In order to reduce capital and operating costs, it is necessary, firstly, to conduct flotation enrichment of ore or products of its hydrometallurgical processing (for example, the residue of atmospheric sulfuric acid leaching of ore) in order to obtain concentrates of high quality in terms of sulfur and reduce the volume of raw materials passed through the autoclave (s), secondly, reducing the residence time of the material in the autoclave, for example.

Flotation enrichment will allow reducing the amount of raw materials processed at HPAL by an order of magnitude and implementing the process in an autothermal mode (without the cost of steam to maintain the temperature in the autoclave) by increasing the content of sulfide sulfur in the concentrate.

## FLOTATION ENRICHMENT OF ORE AND RESIDUE OF ATMOSPHERIC LEACHING

In all tests, three stages of flotation were carried out: the main and two control ones.

As an acidity regulator (pH 10.5 ± 0.5), calcium oxide was mainly used, which was added to the pulp in the form of milk of lime. The consumption of lime was small (3.0 ± 0.7 kg), therefore, it was believed that with such an amount of it, it did not have a noticeable depressant effect on pyrite. In several tests, soda was used, while flotation was carried out at a pulp pH of 7–9, as well as sodium hydroxide (pulp pH of 7–8).

Table 3 – Optimal parameters AL and HPAL

| Process | Parameter | Value |
|---|---|---|
| Atmospheric leaching | Sulfuric acid concentration | 50 g/l |
| | Temperature | 95 °C |
| | Pulp Density | 1.5 – 3.0 g/g |
| | Ore size | 100% -600 microns |
| | Additive oxidant | $HNO_3$ 10 – 15 g/l |
| | Duration | 6 h |
| High-pressure acidic leaching | Sulfuric acid concentration and supply conditions | 35 g/l |
| | Temperature | 140 - 170 °C |
| | Pulp Density | 2.5 g/g |
| | Ore size | 100% -600 microns |
| | Oxygen pressure | 7 bar |
| | Duration | 4 h |

The following reagents were used at the flotation stage:

- collector - potassium butyl xanthate (PBX 100-400 g/t) or sodium dibutyl dithiophosphate (DSP002 130-350 g/t);
- foaming agent - T-80 (50-200 g/t) or methylisobutylcarbinol (MIBK 90-125 g/t).

To improve the performance of ore flotation enrichment, the following technological methods were tested in some tests:

- Addition of $CuSO_4$ (50–200 g/t) – sulfide activator before addition of a collector (PBX).
- Additive of water glass (100–200 g/t) – depressant of silicates before addition of a collector (PBX).
- Use of pine oil (300 g/t) as blowing agent.

The sulfide activator or silicate depressant was added to the pulp after neutralization before the collector was fed.

During the flotation enrichment of the ore, foam of rather low quality was formed. A significant number of rock-forming components was released into the foam product, the concentrate yield reached 6–10%. The gold content in the combined concentrate was 8–12 g/t, sulfur 9–13%, silver 45–48 g/t, and uranium 52–57 g/t.

The recovery of sulfur into concentrate reached 65–67%, while the recovery of gold did not exceed 52–54% (35–36% refractory and 18% free).

The low recovery of gold in flotation concentrate can be explained by the following factors:

- incomplete recovery of sulfides with which refractory gold is associated. Reason: finding part of sulfide minerals in intergrowths with silicate and carbonate minerals.
- Presence of free gold in the ore (about 42%), part of which may be in intergrowths with rock-forming components.

During the flotation enrichment of the ore, there was no quantitative transition of uranium into the concentrate. This is because uranium is found in the ore in

the form of oxide minerals, which are mainly finely interspersed in rock-forming components. Part of the uranium (up to 17%) was extracted into the concentrate, which was associated with sulfide miners and part of the waste rock that passed into the foam product.

The share of cyanidated gold in flotation tailings was 30%. The through recovery of gold (into the flotation concentrate and from flotation tailings) during ore flotation concentration reached 73–75%.

With an increase in the yield of the concentrate, the extraction of refractory gold into the foam product and the through extraction of the precious metal increased, but its quality worsened (low sulfur and gold content).

Considering the properties of gold, uranium and sulfide minerals in the ore, a promising option for the technology of its processing can be atmospheric leaching (AL) of the ore to transfer uranium (80% or more) into solution, followed by flotation enrichment of the leaching residue.

In contrast to the ore, in tests for the flotation enrichment of the AL residue, foam of a sufficiently high quality (thick, dense) was obtained. The improvement in the enrichment of the residual AL, compared with the original ore, occurred as a result of the dissolution of carbonate minerals during interaction with sulfuric acid and the opening (possibly activation) of the surface of sulfide minerals. The degree of release of sulfide sulfur into the concentrate increased to 73–90%, which had a positive effect on the extraction of refractory gold into the concentrate.

To obtain such indicators, it is necessary to thoroughly wash the residue of AL from residual sulfuric acid. The pH of the pulp after repulpation of the AL residue in water should be 3.5–4.0 units. When neutralizing the insufficiently washed residue of AL (pulp pH 2.5 ± 0.5 units), the consumption of lime increased, which led to a violation of the enrichment process.

During the flotation enrichment of the AL residue (depending on the concentrate yield), concentrates were obtained with a gold content of 9–27 g/t, 11–29% sulfur, and 51–114 g/t Ag. Flotation concentrates of this composition are suitable for further autoclave processing. The sulfur content will ensure that the HPAL process is carried out in an autothermal mode. The Au/S ratio in the material makes it possible to count on the profitability of its processing.

The share of cyanidated gold in flotation tailings was 52–81%. The end-to-end extraction of gold during the flotation enrichment of the AL residue reached 82–92%.

An increase in the extraction of refractory gold into the concentrate and, as a result, the through extraction of the precious metal from the AL residue is possible by increasing the yield of the concentrate. With a concentrate yield of 18%, up to 90% of sulfur and about 48% of refractory gold were extracted into it, the through extraction reached 92%. This option is expedient when processing low-quality concentrates at our own production site, organized at the field. If the concentrate is sold, the cost of its transportation will be significant, and processing may not be profitable. Table 4 the key indicators of the flotation enrichment of the ore and the residue of its atmospheric leaching are given.

When carrying out further studies on the flotation enrichment of materials, special attention should be paid to clarifying the optimal size and reagent regime (flow rates and combinations of flotation reagents), which make it possible to fully extract sulfide minerals and associated refractory

**Table 4 – Key indicators of flotation concentration of ore and the rest of its atmospheric leaching**

| Index | enrichment mode (pH regulator - lime, collector - BKK, blowing agent - T-80) | | Enrichment mode (pH regulator - sodium hydroxide, collector - DSP002, blowing agent - MIBK) | |
|---|---|---|---|---|
| | Ore | Atmospheric leaching residue | | |
| Concentrate Yield (%) | 6.3–9.7 | 4.2–4.3 | 3.0 | 14.6–17.7 |
| Extraction of Au to concentrate (%) | 52–54 | 66–79 | 52 | 57–63 |
| Extraction of Ag to concentrate (%) | 39–57 | 55–58 | 45 | 70-72 |
| Recovery of U to concentrate (%) | 10–17 | 7* | 6* | 21–22 |
| Recovery of S to concentrate (%) | 65–67 | 74–75 | 73 | 85–90 |
| Au content in concentrate (g/t) | 7.8–11.8 | 22.5–27.4 | 25.4 | 9–10** |
| S content in combined concentrate (%) | 8.6–13.0 | 20.9–21.5 | 29.4 | 11–13** |
| Residual content of Au in flotation tailings (g/t) | 0.6–0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7–0.8 |
| Share of cyanidated gold in flotation tailings (%) | thirty | 52 | 64 | 77–81 |
| Residual gold content in flotation tailing cyanidation cakes (g/t) | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| End-to-end Au recovery (%) | 73–75 | 82–83 | 82 | 92 |

Note:
* - the main part of uranium (82%) is separated into the liquid phase of the pulp during atmospheric leaching;
** - concentrate of the main flotation.

gold particles into the flotation concentrate.

## Summary

As part of the research, the following were identified:

Optimal conditions AL and HPAL:

- with sulfuric acid AL with the addition of $HNO_3$, the degree of extraction of Au and U was 75–80 and 80–82%, respectively, the extraction of Ag reached 44%;
- in the case of HPAL with preliminary sulfuric acid treatment of the ore, the extraction of Au was 90%, and U 78 - 80%, the extraction of Ag did not exceed 5%.
- Ore flotation did not allow to achieve satisfactory results in the extraction of valuable components;

When flotation of the AL residue in the CaO + PBX + T-80 mode, compared to NaOH + DSP002 + MIBK, it was possible to obtain a flotation concentrate richer in Au and S, due to a decrease in the concentrate yield from 14.7 - 17.7 to 3.4 - 4.2%, but at the same time, the through extraction of gold decreases from 92 to 82 - 83%.

## References


1 Lodeyshchikov V.V. Integrated use of gold-uranium ores / V.V. Lodeyshchikov / Gold mining. – 2010. No. 135. S. 6–10

2 Laboratory studies to study the technological properties and determine a possible scheme for processing gold-uranium primary ores from the Lunnoye deposit. Final report / "UrFU named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. - Yekaterinburg, 2011. - 460 p.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.140-147

# ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ ТЯЖЁЛОЙ ГРУППЫ СМЕСЯМИ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ И СОЛЬВАТИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

***Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А.***
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
snk@icct.ru

В настоящее время фосфорсодержащие катионообменные органические экстрагенты, в виду их наибольшей селективности, являются наиболее часто используемыми реагентами при разделении редкоземельных металлов (РЗМ) экстракционными методами [1]. Однако, их применение при выделении и очистке индивидуальных РЗМ связано с большими расходами реагентов (минеральных кислот и оснований) [2]. Добавление анионообменного экстрагента в смесь катионообменных экстрагентов позволяет изменить характер процесса с катионного обмена на извлечение нейтральной соли, создавая новые возможности для реэкстракции РЗМ и снижения расхода экстрагентов. Такой класс экстрагентов называется бинарными экстрагентами (БЭ) [3]. В представленной работе в качестве катионообменных органических реагентов использовались: 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфир фосфоновой кислоты (ЕНЕНРА) и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота DEHPA, а высокомолекулярный органический амин - в качестве анионообменного реагента. Лантаноиды тяжелой группы (Dy – Lu) склонны образовывать осадки в органической фазе и характеризуются высокими коэффициентами распределения ($D_{Ln}$) [4]. Ранее нами установлено, что для повышения растворимости в органической фазе солей применяемых реагентов с РЗМ, в качестве эффективных сольватирующих добавок могут выступать нитраты алкиламинов [5-7].

Установлено, что для указанных выше БЭ процесс экстракции лантаноидов тяжелой группы из нитратных растворов может быть описан уравнением основной гетерогенной реакции:

$$Ln^{3+}_{(водн.)} + 3NO_3^-{}_{(водн.)} + 3NR_3HA_{(о)} \leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(о)} + 2NR_3HNO_{3(о)}, \quad (1)$$

где, $NR_3HA$ – это бинарный экстрагент, $NR_3$ – ТОА.

В соответствии с уравнением бинарной экстракции (1) введение в органическую фазу избытка соли органического амина должно сопровождаться уменьшением $D_{Ln}$. Поэтому, для повышения растворимости продуктов экстракции РЗЭ и уменьшения $D_{Ln}$ необходимо обеспечить высокую концентрацию солей аминов в органической фазе. Нами

**Таблица 1 – Растворимость солей аминов в толуоле при 20°С, моль/л**

| Амин | GDA | DOA | DOMA | TOA | TEOA |
|---|---|---|---|---|---|
| Нитрат | 0.34 | 1.38 | 0.49 | 1.41 | 0.46 |
| Хлорид | 0.01 | 0.10 | 0.78 | 0.47 | 0.40 |

оценена растворимость неорганических солей промышленных аминных экстрагентов (GDA – гексадекан-1-амин, DOA – диоктиламин, DOMA – диоктилметиламин, TOA – триоктиламин, TEOA – тетраоктиламмоний) в типичных экстракционных разбавителях (таблица – 1).

Для БЭ также известно, что $D_{Ln}$ зависит как от природы катиона, так и от природы аниона экстрагируемой неорганической соли, при этом хлоридные и сульфатные соли имеют меньшие $D_{Ln}$ [4, 8]. Необходимо отметить, что в технологиях переработки некоторых видов РЗЭ сырья процесс получения концентратов РЗЭ проводится с использованием хлоридный или сульфатных сред [9, 10]. Установлено, что в широком диапазоне концентраций компонентов, экстракционные процессы могут быть описаны уравнениями основных гетерогенных реакций:

$$Ln^{3+}_{(водн.)} + 3Cl^{-}_{(водн.)} + 3NR_3HA_{(o)} + NR_3HNO_{3(o)} \leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(o)} + 3NR_3HCl_{(o)}, \quad (2)$$

$$Ln^{3+}_{(водн.)} + {}^3/_2SO_4^{2-}{}_{(водн.)} + 3NR_3HA_{(o)} + NR_3HNO_{3(o)} \leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(o)} + {}^3/_2(NR_3H)_2SO_{4(o)}. \quad (3)$$

Пример изотерм совместной экстракции хлоридов лантаноидов тяжелой группы, БЭ в присутствии нитратов аминов, приведен на рисунке 1.

Рассчитанные значения концентрационных констант экстракции для реакций, соответствующих уравнениям 1–3, приведены в таблице – 2.

Установлено, что высокие концентрации лантаноидов тяжелой группы в органической фазе могут быть достигнуты для БЭ, полученных на основе RCOOH (каприновая кислота) и EHEHPA и анионообменных экстрагентов – TOA, DOA в присутствии сольватирующей добавки – нитратов TOA, DOA (таблица – 3). При этом БЭ на основе RCOOH пригодны для группового выделения тяжелых лантаноидов. Экстрагенты на основе EHEHPA эффективны для разделения тяжелых лантаноидов внутри группы. При этом селективность экстрагентов на основе DOA выше, чем TOA.

**Таблица 2 – Концентрационные константы бинарной экстракции хлоридов, сульфатов и нитратов лантаноидов тяжелой группы ($lgK_{bex}$), разбавитель – толуол, pH 4.5, 20°C**

| БЭ | TOA·DEHPA, TOA·$HNO_3$ | | | TOA·EHEHPA,TOA·$HNO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| соль | $Cl^-$ | $SO_4^{-2}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{-2}$ | $NO_3^-$ |
| Dy | 2.63 | -0.521 | 7.73 | 3.58 | 0.433 | 8.68 |
| Ho | 2.66 | -0.492 | 7.76 | 3.61 | 0.462 | 8.71 |
| Er | 2.97 | -0.186 | 8.06 | 3.92 | 0.768 | 9.02 |
| Tm | 3.12 | -0.034 | 8.22 | 4.07 | 0.920 | 9.17 |
| Yb | 3.45 | 0.295 | 8.55 | 4.41 | 1.250 | 9.50 |
| Lu | 3.54 | 0.383 | 8.64 | 4.49 | 1.337 | 9.59 |
| Y | 2.73 | -0.431 | 7.82 | 3.68 | 0.524 | 8.78 |

**Таблица 3 – Селективность экстракции нитратов лантаноидов тяжёлой группы, $\beta_{Ln/Y}$**

| Экстрагент (разбавитель - толуол) | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DOA·EHEHPA 0.2 mol/l, DOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 0.94 | 1.08 | 1.29 | 2.03 | 2.76 | 3.29 |
| TOA·EHEHPA 0.2 mol/l, TOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 1.24 | 1.26 | 1.33 | 2.24 | 2.70 | 3.06 |
| DOA·RCOOH 0.2 mol/l, DOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 2.92 | 2.48 | 2.63 | 2.44 | 3.27 | 2.36 |

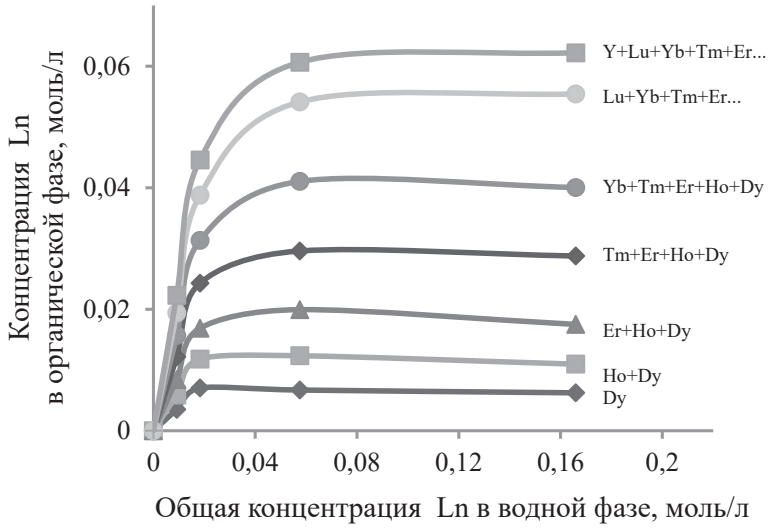



Рисунок – 1. Изотерма совместной экстракции хлоридов лантаноидов тяжёлой группы
Экстрагент состава: TOA·DEHPA 0.2 моль/л, TOA·$HNO_3$ 0.3 моль/л, разбавитель - толуол.
Исходные концентрации металлов в водной фазе равны, pH 4.5, 20°C

Таким образом, исследованы физико-химические закономерности экстракции хлоридов, сульфатов, нитратов лантаноидов тяжелой группы при использовании БЭ на основе TOA·EHEHPA, TOA·DEHPA, DOA·EHEHPA, DOA·RCOOH и сольватирующих добавок TOA·$HNO_3$ либо DOA·$HNO_3$, соответственно. Предложены уравнения основных гетерогенных реакции, позволяющие описать экстракцию в широком диапазоне концентраций указанных компонентов. Измерены концентрационные константы бинарной экстракции хлоридов, сульфатов и нитратов лантаноидов тяжелой группы. Для бинарной экстракции солей РЗМ разработаны способы численного расчета распределения ионов для систем, содержащих несколько катионов и анионов в водной фазе экстракционного каскада. Предложены составы БЭ, пригодные для группового выделения и получения индивидуальных лантаноидов тяжелой группы в противоточных экстракционных каскадах при значительном уменьшении расхода минеральных кислот и оснований (в качестве одной из разделяющих фаз применяется деионизованная вода), что соответствует перспективам перехода к экологически чистым, ресурсосберегающим гидрометаллургическим технологиям при разделении РЗЭ.

## Список литературы


1 Li D., Bai Y., Sun X., Liu S. Advances in solvent extraction and separation of rare earths. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. 2013. P. 367.
2 Liao C., Wu S., Cheng F., Wang S., Liu Y., Zhang B., Yan C. Clean separation technologies of rare earth resources in China // Rare Earths. 2013. V. 31, Iss. 4. P. 331-336.
3 Холькин А.И., Кузьмин В.И., Пашков Г.Л. Бинарная экстракция и перспективы ее применения. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 5. С. 3-17.
4 Abreu R.D., Morais C.A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // Miner. Eng. 2014. V. 61. P. 82-87.
5 Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А. Разделение редкоземельных металлов в противоточных экстракционных каскадах с применением бинарных экстрагентов // Цветные металлы. 2022. № 6. С. 44-49.
6 Kalyakin S.N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 273. P. 45-49.
7 Калякин С.Н., Мулагалеева М.А., Кузьмина А.А. Экстракция нитратов редкоземельных металлов смесями бинарных и нейтральных экстрагентов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2020. V. 13. № 3. С. 363-371.
8 Khaironie M. T, Masturah M., Meor Yusoff M .S., Salim N. A. Solvent extraction of light rare earth ions using D2EHPA from nitric acid and sulphuric acid solutions // J. Adv. Mater. Res. 2014. V. 970. P. 209-213.
9 Abhilash , Sh. Sinha , M. Kumar Sinha , B. Dhar Pandey. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // International Journal of Mineral Processing. 2014. V. 127. P. 70–73.
10 J. Soo Kim, B. N. Kumar, S. Radhika, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy. Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions // International Journal of Mineral Processing. 2012. V. 112–113. P. 37–42.

# EXTRACTION OF HEAVY GROUP LANTHANIDES BY MIXTURES OF BINARY EXTRACTANTS AND SOLVATING REAGENTS

*Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.*
Institute of Chemistry and Chemical Technology CO RAS, Krasnoyarsk, Russia
snk@icct.ru

Currently, phosphorus-containing cation-exchange organic extractants, due to their greatest selectivity, are the most commonly used reagents in the separation of rare earth metals (REM) by extraction methods [1]. However, their use in the isolation and purification of individual REM is associated with high costs of reagents (mineral acids and bases) [2]. The addition of a cation-exchange extractant to a mixture of cation-exchange extractants makes it possible to change the nature of the process from cation exchange to extraction of the neutral salt, creating new opportunities for re-extraction of REM and reducing the consumption of extractants. Such a class of extractants is called binary extractants (BE) [3]. In the presented work, the following cation exchange organic reagents were used: 2-ethylhexyl-mono-2-ethylhexyl ether of phosphonic acid (EHEHPA) and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid DEHPA, and high-molecular organic amine - as an anion exchange reagent. Heavy group lanthanides (Dy – Lu) tend to form precipitation in the organic phase and are characterized by high distribution coefficients ($D_{Ln}$) [4]. We have previously established that alkylamine nitrates can act as effective solvating additives to increase the solubility in the organic phase of salts of reagents used with REM [5-7].

It is established that for the above-mentioned BE, the process of extraction of heavy group lanthanides from nitrate solutions can be described by the equation of the main heterogeneous reaction:

$$Ln^{3+}_{(aq.)} + 3NO_3^-{}_{(aq.)} + 3NR_3HA_{(org.)} \leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(org.)} + 2NR_3HNO_{3(org.)}, \quad (1)$$

где, $NR_3HA$ – this is a binary extractant, $NR_3$ – TOA.

In accordance with the binary extraction equation (1), the introduction of an excess of organic amine salt into the organic phase should be accompanied by a decrease in $D_{Ln}$. Therefore, to increase the solubility of REE extraction products and reduce $D_{Ln}$, it is necessary to ensure a high concentration of amine salts in the organic phase. We evaluated the solubility of inorganic salts of industrial amine (GDA – hexadecane-1-amine, DOA – dioctylamine, DOMA – dioctylmethylamine, TOA – trioctylamine, TEOA – tetraoctylammonium) extractants in typical extraction diluents (Table – 1).

It is also known, that for binary extractant, $D_{Ln}$ depends on both the nature of the cation and the nature of the

Table 1 – Solubility of amine salts in toluene at 20°C, mol/l

| Amine | GDA | DOA | DOMA | TOA | TEOA |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitrate | 0.34 | 1.38 | 0.49 | 1.41 | 0.46 |
| Chloride | 0.01 | 0.10 | 0.78 | 0.47 | 0.40 |

anion of the extracted inorganic salt, at the same time chloride and sulfate salts have smaller $D_{Ln}$ [4, 8]. It should be noted that in the processing technologies of some types of REE raw materials, the process of obtaining REE concentrates is carried out using chloride or sulfate media [9, 10]. It is established that in a wide range of component concentrations, extraction processes can be described by the equations of the main heterogeneous reactions:

$$Ln^{3+}_{(aq.)}+3Cl^{-}_{(aq.)}+ 3NR_3HA_{(org.)}+ NR_3HNO_{3(org.)}\leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(org.)} +3NR_3HCl_{(org.)}, \quad (2)$$

$$Ln^{3+}_{(aq.)}+{}^3/_2SO_4{}^{2-}_{(aq.)}+ 3NR_3HA_{(org.)}+ NR_3HNO_{3(org.)}\leftrightarrow LnA_3(NR_3HNO_3)_{(org.)} +{}^3/_2(NR_3H)_2SO_{4(org.)}. \quad (3)$$

An example of isotherms of joint extraction of heavy group lanthanide chlorides, BE in the presence of amine nitrates is shown in Figure 1.

The calculated values of the concentration constants of the extraction for reactions corresponding to equations 1–3 are given in Table – 2.

It has been found that high concentrations of heavy group lanthanides in the organic phase can be achieved for BE obtained on the basis of RCOOH (capric acid) and EHEHPA and anion-exchange extractants – TOA, DOA in the presence of a solvating additive - nitrates TOA, DOA (Table – 3). At the same time, BE based on RCOOH are suitable for the group isolation of heavy lanthanides EHEHPA - based extractants are effective for separating heavy lanthanides within a group. At the same time, the selectivity of extractants based on DOA is higher than TOA.

Thus, the physicochemical regularities of the extraction of chlorides, sulfates, and nitrates of heavy lanthanides were studied using BE based on TOA·EHEHPA, TOA·DEHPA, DOA·EHEHPA, DOA·RCOOH and solvating additives $TOA·HNO_3$ or $DOA·HNO_3$, respectively. The equations of the main heterogeneous reactions are proposed, which make it possible to describe extraction in a wide range of concentrations of the indicated components. Concentration constants of binary extraction of chlorides, sulfates and nitrates of heavy lanthanides were measured. For binary extraction of REM salts,

**Table 2 – Concentration constants of binary extraction of chlorides, sulfates and nitrates of heavy lanthanides ($lgK_{bex}$), diluent – toluene, pH 4.5, 20°C**

| БЭ | TOA·DEHPA, $TOA·HNO_3$ | | | TOA·EHEHPA, $TOA·HNO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| соль | $Cl^-$ | $SO_4^{-2}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{-2}$ | $NO_3^-$ |
| Dy | 2.63 | -0.521 | 7.73 | 3.58 | 0.433 | 8.68 |
| Ho | 2.66 | -0.492 | 7.76 | 3.61 | 0.462 | 8.71 |
| Er | 2.97 | -0.186 | 8.06 | 3.92 | 0.768 | 9.02 |
| Tm | 3.12 | -0.034 | 8.22 | 4.07 | 0.920 | 9.17 |
| Yb | 3.45 | 0.295 | 8.55 | 4.41 | 1.250 | 9.50 |
| Lu | 3.54 | 0.383 | 8.64 | 4.49 | 1.337 | 9.59 |
| Y | 2.73 | -0.431 | 7.82 | 3.68 | 0.524 | 8.78 |

**Table 3 – Selectivity of extraction of heavy group lanthanide nitrates, $\beta_{Ln/Y}$**

| Extractant (diluent – toluene) | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DOA·EHEHPA 0.2 mol/l, DOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 0.94 | 1.08 | 1.29 | 2.03 | 2.76 | 3.29 |
| TOA·EHEHPA 0.2 mol/l, TOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 1.24 | 1.26 | 1.33 | 2.24 | 2.70 | 3.06 |
| DOA·RCOOH 0.2 mol/l, DOA·$HNO_3$ 0.4 mol/l | 2.92 | 2.48 | 2.63 | 2.44 | 3.27 | 2.36 |

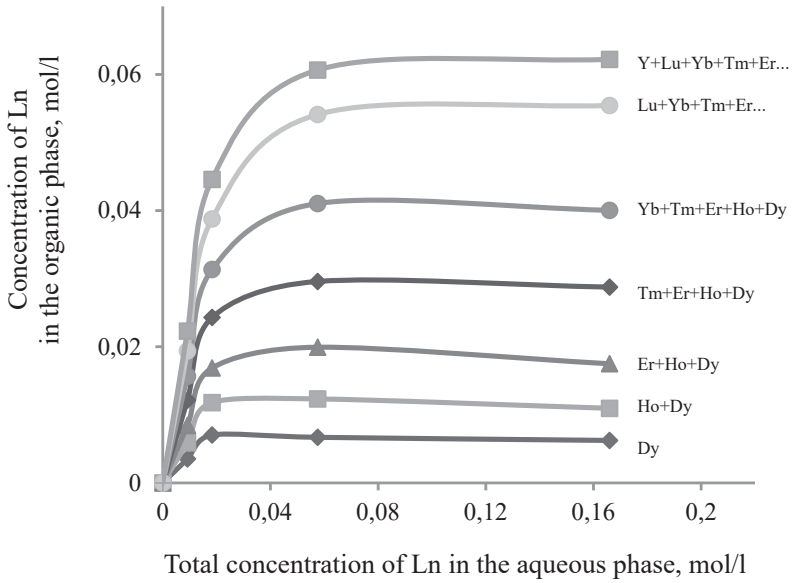



Figure 1 – Isotherm of joint extraction of heavy group lanthanide chlorides
Extractant of the composition: TOA.DEHPA 0.2 mol/l, TOA.$HNO_3$ 0.3 mol/l, diluent - toluene. Th initial concentrations of metals in the aqueous phase are equal, pH 4.5, 20°C

methods of numerical calculation have been developed of ion distribution for systems containing several cations and anions in the aqueous phase of the extraction cascade. BE compositions suitable for group isolation and production of individual heavy group lanthanides in countercurrent extraction cascades with a significant reduction in the consumption of mineral acids and bases (deionized water is used as one of the separating phases) are proposed, which corresponds to the prospects of transition towards environmentally friendly, resource-saving hydrometallurgical technologies for the separation of REE.

## Reference


1 Li D., Bai Y., Sun X., Liu S. Advances in solvent extraction and separation of rare earths. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. 2013. P. 367.
2 Liao C., Wu S., Cheng F., Wang S., Liu Y., Zhang B., Yan C. Clean separation technologies of rare earth resources in China // Rare Earths. 2013. V. 31, Iss. 4. P. 331-336.
3 Khol'kin A. I., Kuzmin V. I., Pashkov G. L. Binary extraction and perspectives for its application // Izv. Sib. Otdel. USSR Academii Nauk. Ser. Khim. Nauki. 1990. V. 5. P. 3-17 (in Russian).
4 Abreu R. D., Morais C. A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // Miner. Eng. 2014. V. 61. P. 82-87.
5 Kalyakin S. N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M. A. Separation of rare earth metals in counter-current extraction cascades using binary extractants // Non-ferrous metals. 2022. № 6. P. 44-49.
6 Kalyakin S. N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M. A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 273. P. 45-49.
7 Kalyakin S. N., Mulagaleeva M. A., Kuzmina A. A. Extraction of rare earth metal nitrates by mixtures of binary and neutral extractants // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2020. V. 13. № 3. P. 363-371.
8 Khaironie M. T, Masturah M., Meor Yusoff M . S., Salim N. A. Solvent extraction of light rare earth ions using D2EHPA from nitric acid and sulphuric acid solutions // J. Adv. Mater. Res. 2014. V. 970. P. 209-213.
9 Abhilash , Sh. Sinha , M. Kumar Sinha , B. Dhar Pandey. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // International Journal of Mineral Processing. 2014. V. 127. P. 70–73.
10 J. Soo Kim, B. N. Kumar, S. Radhika, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy. Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions // International Journal of Mineral Processing. 2012. V. 112–113. P. 37–42.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.148-163

# ПРОБЛЕМЫ ПРЯМОЙ ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ РУД ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Эпов О.А., Жижаев А.М., Бондаренко Г.В.*
Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Российская Федерация.
olegepov998@gmail.com

Томторское редкометальное месторождение расположено на севере России в северо-западной части Республики Саха (Якутия). По составу руд и их запасам месторождение является уникальным сырьевым источником редкоземельных металлов (РЗМ), в частности – скандия и ниобия [1-3]. Ключевой особенностью руд Томторского месторождения является ультрадисперсность и сильная взаимная срощенность минеральных частиц [4-7], что делает неэффективным выделения монацитового и пирохлорового концентратов известными обогатительными методами. В то же время применение прямого вскрытия такого рода руд неизбежно влечет за собой значительный расход реагентов и зачастую делает экономически невозможной разработку месторождений руд даже при высоких содержаниях ценных элементов. В настоящее время апробирован ряд процессов прямой переработки томторских руд. По данным работы [8] применение растворов азотной кислоты показало низкую эффективность из-за низких показателей извлечения редкоземельных элементов, скандия и некоторых других элементов. Использование комбинированной схемы с использованием раствора серной кислоты так же отказалось неэффективным. Наиболее эффективно руды могут быть вскрыты щелочно-кислотным методом, когда на первой стадии монацит разлагают концентрированными растворами гидроксида натрия, а затем гидроксиды РЗМ растворяют в азотной или соляной кислоте.

**Таблица 1 – Состав образца руды участка Буранный Томторского редкометального месторождения**

| № п/п | Элемент, (оксид), | Содержание, % (масс), [1] |
|---|---|---|
| 1 | ΣРЗО | 10,2 |
| 2 | $Nb_2O_5$ | 6,7 |
| 3 | $TiO_2$ | 5,0 |
| 4 | $V_2O_5$ | 1,2 |
| 5 | $Al_2O_3$ | 17,1 |
| 6 | $P_2O_5$ | 16,0 |
| 7 | $Fe_2O_3$ | 6,9 |
| 8 | FeO | 5,1 |
| 9 | CaO | 2,6 |
| 10 | SrO | 3,8 |
| 11 | BaO | 3,2 |
| 12 | $ThO_2$ | 0,15 |
| 13 | $UO_3$ | 0,01 |
| 14 | $SiO_2$ | 3,8 |
| 15 | S | 0,2 |
| 16 | F | 0,5 |

Основные проблемы метода возникают на первой стадии – щелочного разложения монацита с удалением фосфора вместе с выщелачивающим раствором.

Другой проблемой щелочно-кислотной переработки томторских руд, которая упоминается в литературе [6], является значительные колебания степени извлечения РЗМ в кислый раствор после щелочного вскрытия.

## Экспериментальная часть

При выполнении работы были использованы неорганические соли, кислоты и основания марки «х.ч.» и «ч.д.а». Исследования по щелочному вскрытию проводили на представительной пробе томторской руды с участка «Буранный». Состав руды представлен в таблице 1.

Щелочное выщелачивание осуществляли в реакторе из фторопласта, снабженного мешалкой, в обогреваемой шаровой мельнице из нержавеющей стали, а также стальном автоклаве, футерованном фторопластом. Пульпу после вскрытия фильтровали на обогреваемом фильтр-прессе при температуре 70-80$^{o}$C для предотвращения выделения из раствора тринатрийфосфата. Осадок после отделения от маточного раствора промывали горячей водой. Затем, в зависимости от решаемой задачи, анализировали твердую и жидкую фазы.

Концентрацию элементов в водной фазе определяли атомно-абсорбционным (абсорбционный спектрометр Analist 400 (Perkin Elmer), и масс-спектрометрическим методами (спектрометр ICP-MS 7500C (Agilent) с индуктивно-связанной плазмой), в твердой фазе - рентгено-флюоресцентным методом (спектрометр PANalytical Axios Advanced). Регистрацию рентгеновских дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия). Также были получены изображения поверхностных слоев остатков выщелачивания при помощи сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оборудованном энергодисперсионной системой анализа Quantax-70 (Bruker, Германия), электронных микроскопов S-5500 и SEM NV 1000 с системой микроанализа.

## Результаты и обсуждения.

Для определения структуры и соотношения элементов в поверхностном

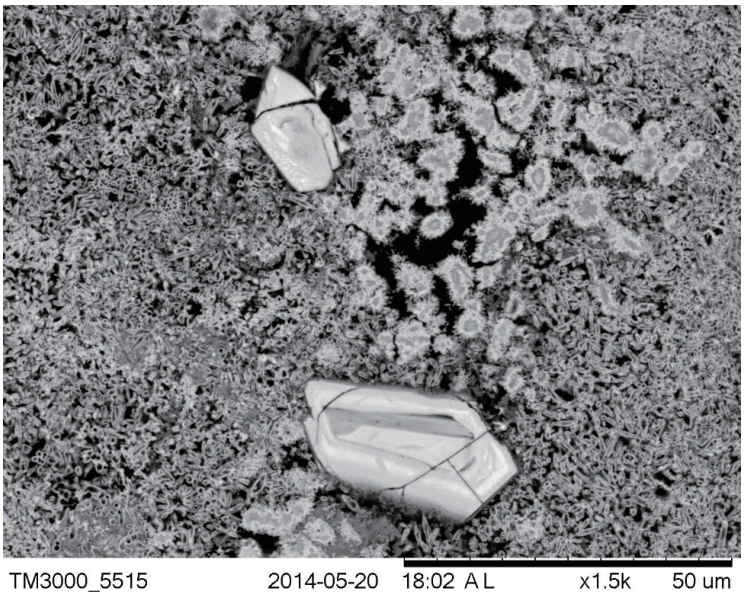



Рисунок 1. – СЭМ изображение образца неизмельченной томторской руды:
серые, мелкие частицы – алюмофосфаты; светлая каемка на частицах – монацит; кристаллы, вкрапленные в алюмофосфатную массу – пирохлор.

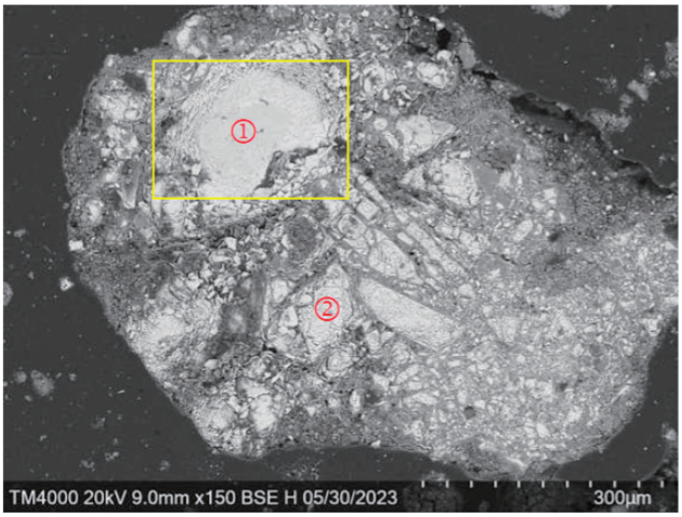



Рисунок 2. – СЭМ изображение образца неизмельченной томторской руды.

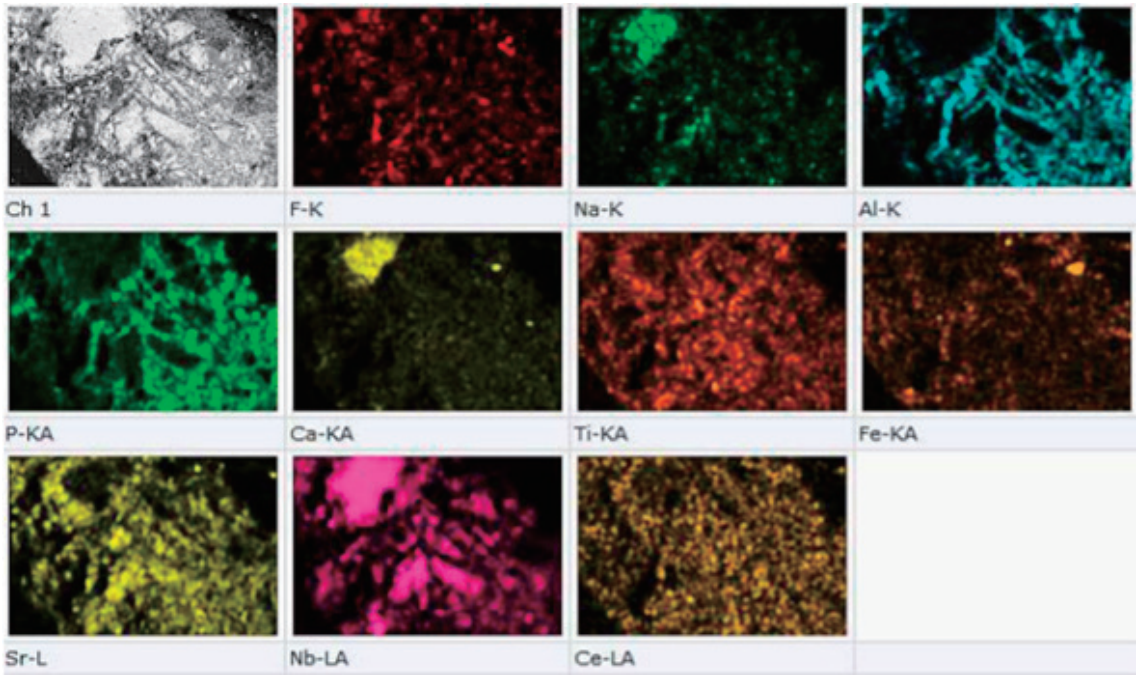



Рисунок 3 – Карты распределения элементов по области, определяемой рисунком 1.

слое образцов руды были получены изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Редкоземельные металлы представлены в основном монацитом, частицы которого ультрадисперсны и срощены с алюмофосфатами (рис. 1).

Пирохлор представлен более крупными частицами, размер которых достигает 10-30 мкм. Для него характерны два типа частиц (рис. 2-6).

1. Частицы первого типа (рис. 5), связанные с кальцием и натрием – компактные массивные.

2. Частицы второго типа (рис 6), связанные со стронцием – луковицеобразные, имеют тонкую многослойную структуру. Такие частицы часто рассекаются прожилками алюмофосфатной фракции (рис.2, 6).

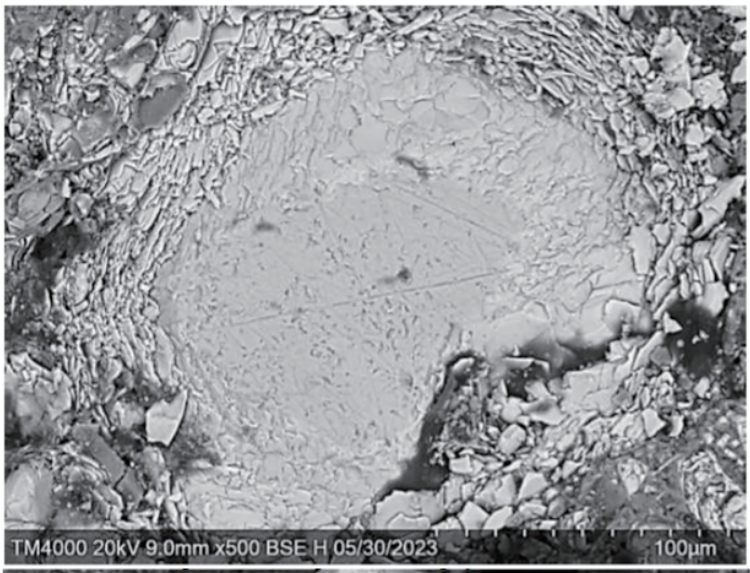



Рисунок 4 – СЭМ изображение фрагмента 2 рисунок 1. Кальций содержащее ядро (темно серое) и многослойная «скорлупа», содержащая стронций.

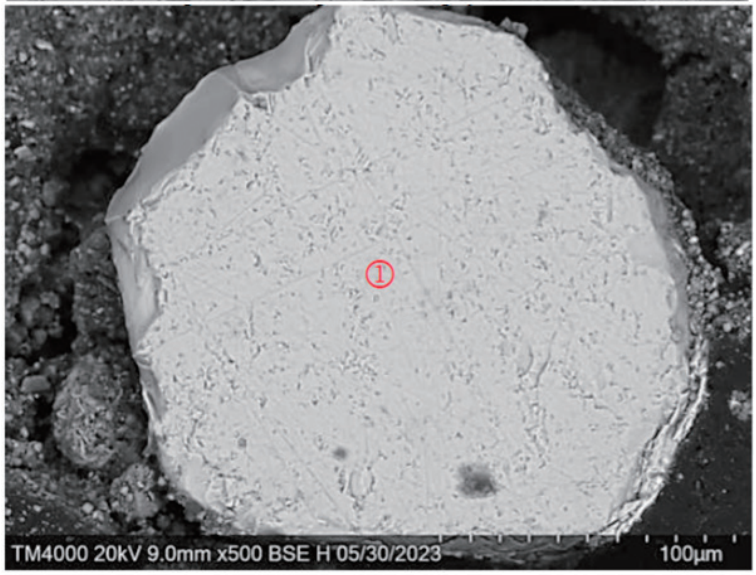



Рисунок 5 – СЭМ изображение фрагмента 1 рисунок 1. Компактная массивная частица, содержащая ниобий.

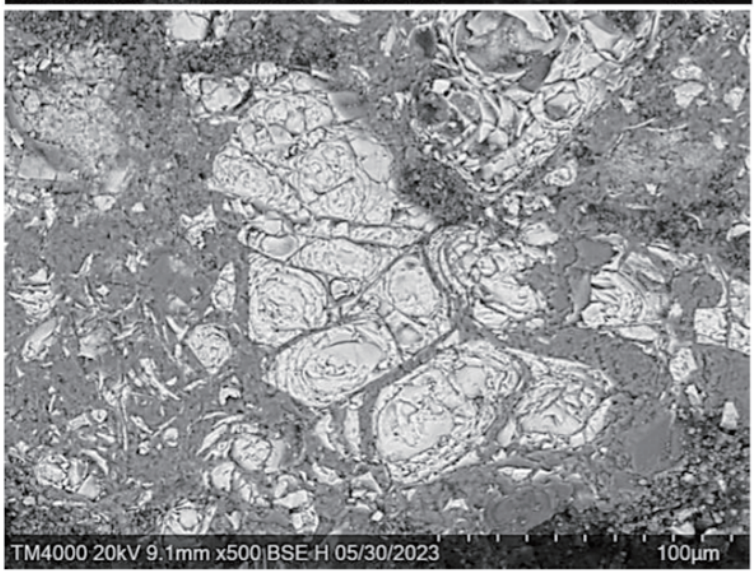



Рисунок 6 – СЭМ изображение частиц неизмельченной руды. Луковицеобразные частицы, содержащие ниобий, рассеченные прожилками алюмофосфатной фазы

Частицы первого и второго типов часто связаны в агрегаты – частицы первого типа располагаются в ядре, вокруг которых формируется скорлупа частиц второго типа. В частицах второго типа соотношение Nb/Ti составляет 10-15. В частицах первого типа – около 40. Данные СЭМ подтверждают, что руда действительно является ультрадисперсной и наблюдается крайне сильное взаимное прорастание минеральных частиц.

Проведено прямое щелочное вскрытие томторской руды 45% раствором гидроксида натрия при температуре кипения раствора (около 130°С) при отношении Т:Ж=1:4, время перемешивания пульпы – 2 часа. После выщелачивания пульпу фильтруют при температуре 80°С, осадок отмывают от тринатрийфосфата горячим 30% раствором гидроксида натрия, а затем водой. При охлаждении раствора кристаллизуется гидратированный тринатрийфосфат. Установлено, что процесс сопровождается интенсивным выделением газа, что очевидно связано с разложением сульфидов железа и выделением водорода по реакциям (1) и (2) (известный процесс, сопутствующий разложению бокситов по методу Байера):

$$3FeS_2 + 12NaOH + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3Na_2S + \\ +3Na_2SO_4 + 7H_2 \quad (1)$$

$$FeS_2 + 12NaOH + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3Na_2S + \\ +3Na_2SO_4 + 10H_2 \quad (2)$$

В результате прямого щелочного вскрытия томторской руды убыль массы осадка составила около 30% и обуслов-

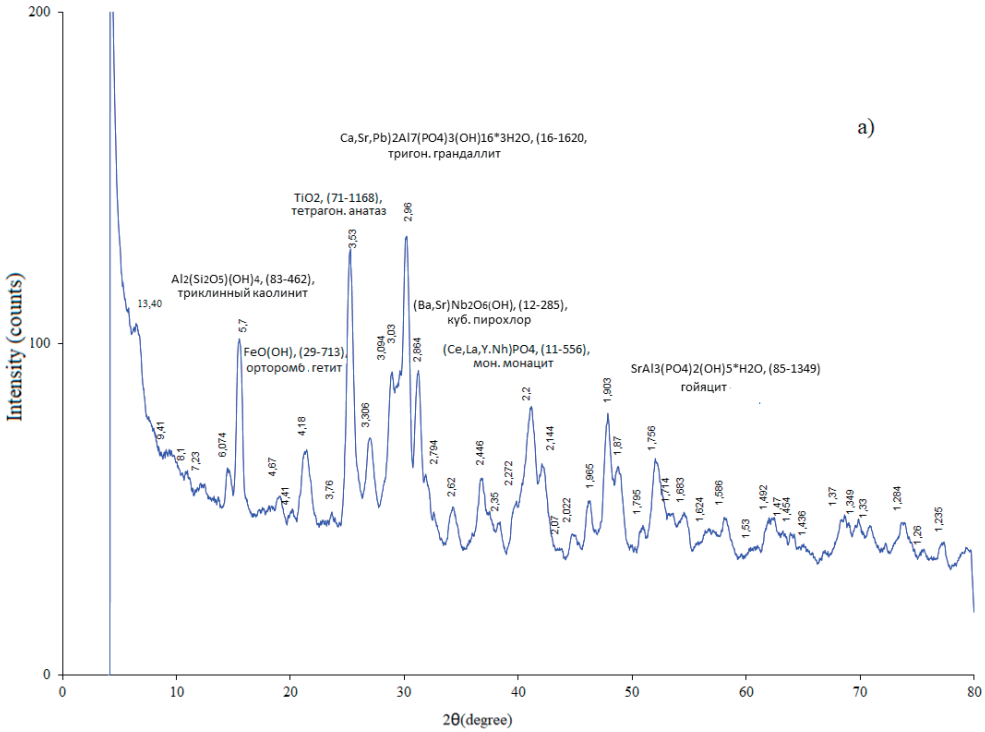



Рисунок 7 – Рентгенограмма исходной руды Томторского месторождения

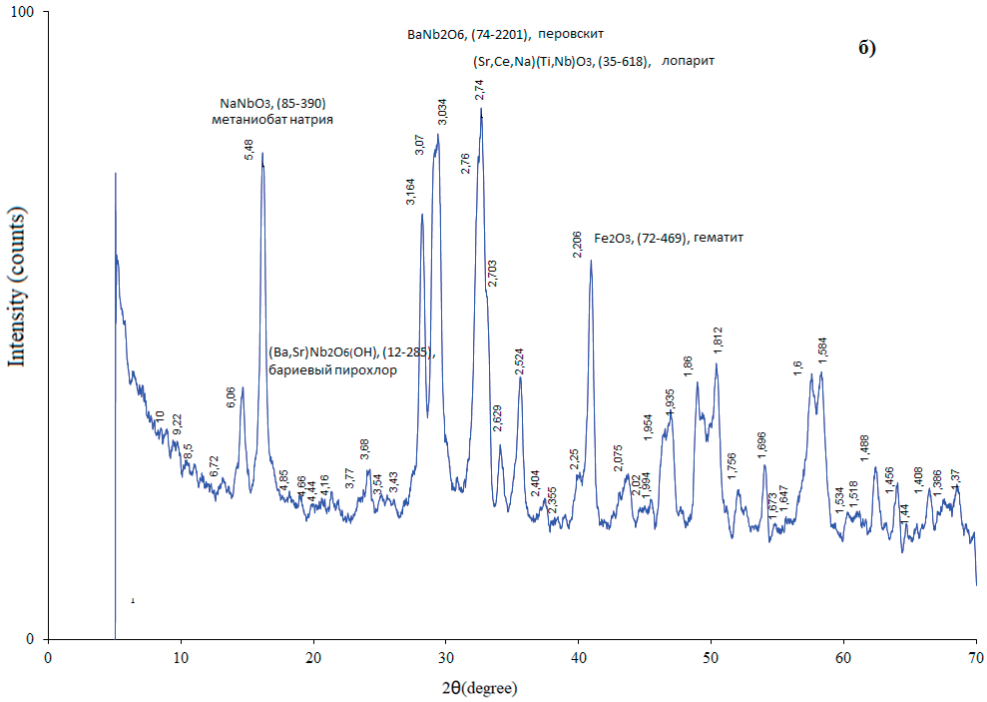



Рисунок 8 – Рентгенограмма руды после щелочной обработки при 210°С

лена переходом в раствор основной массы алюминия (~80%), фосфора (~60%) и разложением карбонатов. По данным рентгенофазового анализа осадка, щелочное вскрытие приводит к полному разложению фосфатов алюминия и монацита. Неполный переход фосфора в раствор связан с высоким содержанием щелочноземельных металлов в руде, фосфаты которых устойчивы в щелочных условиях, однако идентифицировать их по данным РФА проблематично из-за относительно невысоких концентраций в осадках выщелачивания и сложности состава продукта.

Пирохлор (стронций-бариевый) в этих условиях не реагирует с гидроксидом натрия. Повышение температуры до 210°С (автоклавные условия, время выщелачивания - 2 часа) приводит к его частичному разложению с образованием малорастворимого метаниобата натрия, а также ниобата бария (перовскит). Рентгенограммы исходной руды и руды после щелочной обработки при 210°С приведены на рис. 7, 8

Установлено, что повторное использование щелочного раствора после кристаллизации тринатрийфосфата и доукрепления раствора гидроксидом натрия осложнено постепенным накоплением в растворе алюминия, карбонатов и сульфитов. Показано, что значительная часть алюминия и фосфора может быть удалена из руды предварительной обработкой разбавленным отработанным щелочным раствором. Результаты РФА анализа показывают, что оставшаяся часть алюминия в твердой фазе находится в устойчивой в щелочных растворах форме алюмосиликатов стронция.

При последующем кислотном растворении РЗМ глубина извлечения редкоземельных элементов меняется в зна-

**Таблица 2 – Влияние окисления церия на извлечение РЗМ в раствор при азотнокислом выщелачивании (pH=1, t=20°C).**

| Элемент | Извлечение в раствор, % | | |
|---|---|---|---|
| | Ce | La | Nd |
| Осадок после окислительной обработки | 56 | 62 | 74 |
| Образец сравнения | 79 | 74 | 84 |

чительных пределах от эксперимента к эксперименту, что можно объяснить окислением церия до труднорастворимого в кислых средах оксида церия (IV) кислородом воздуха. Для определения влияния окисления церия кислородом воздуха на процесс выщелачивания редкоземельных элементов было исследовано кислотное растворение РЗМ после щелочного разложения томторской руды в различных условиях.

С этой целью проведена обработка осадков выщелачивания из предыдущего опыта ($C_{\%}$ (NaOH)=45%, температура ~130 °C) раствором, содержащим 1 М NaOH и 0,5 М перекиси водорода, при отношении Т:Ж=1:8 в течении 1 часа. Обработанный и необработанный окислителем осадки выщелачивали раствором азотной кислоты (1,92 М) при pH=1 потенциометрическим титрованием при интенсивном перемешивании пульпы магнитной мешалкой. По результатам титрования установлено, что на вскрытие обработанного перекисью водорода осадка расходуется заметно меньше кислоты, чем на необработанный – 4,4 и 5,7 моль на кг осадка соответственно.

В таблице 2 приведены данные по извлечению в раствор церия, лантана и неодима. Как видно из таблицы, окисление церия влечет за собой значительное ухудшение показателей извлечения, как самого церия, так и лантана и неодима. Причина этого достаточно очевидна: при разложении монацита гидроксиды РЗМ образуют твердый раствор и поэтому появление на его поверхности пленки труднорастворимого оксида церия препятствует выщелачиванию РЗМ.

В этой связи для повышения извлечения в раствор лантаноидов необходимо обеспечить меры по предотвращению окисления церия - уменьшить максимально время контакта осадков с воздухом.

## Выводы

По данным электронной микроскопии руды Томторского месторождения представлены ультрадисперсными сросшенными частицами. Соотношение ниобий/титан в пирохлоре изменяется от 10-15 до 40. Установлено, что щелочная обработка в широком диапазоне концентраций гидроксидов натрия приводит к полному разложению алюмофосфатов с переходом большей части алюминия в раствор и образованием в растворах устойчивых алюмосиликатов стронция. Показано, что пирохлор начинает частично разлагаться при 210°C в автоклавных условиях. Эффективность щелочного вскрытия можно повысить предварительным вскрытием алюмофосфатов разбавленным отработанным раствором гидроксида натрия. Обработка окислителем остатков щелочного разложения снижается степень извлечения редкоземельных элементов при последующей кислотной обработке. Описан возможный механизм влияния кислорода воздуха на процесс кислотного выщелачивания.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-63-10017

## Список литературы


1 Н.И. Похиленко, А.В. Толстов Перспективы освоения Томторского месторождения комплексных ниобий-редкоземельных руд. //ЭКО Всероссийский экономический журнал. №11. - 2012. - с. 17-28.
2 Похиленко Н.П., Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. Томтор как приоритетный инвестиционный проект обеспечения России собственным источником редкоземельных элементов // ЭКО, ISSN: 0131-7652. - 2014. - №2 (476). - С. 22-35.
3 Lapin A.V., Tolstov A.V. Rare metals – the first step to richest ore complex of massif Tomtor. Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits. Proceedings of XXXII International Conference. Apatity 7-14 August 2015 / Editor-in-chief L.N. Kogarko. – M.: GEOKHI RAS, 2015 - ISBN 978-5-905049-10-1, pp 67-68.
4 Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Толстов А.В., Щербов Б.Л. БОГАТЫЕ NB-REE РУДЫ ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ - ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА/ XV МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЕОЛОГИИ РОССЫПЕЙ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ (РКВ-2015). - Пермь. – 2015. - с. 127-129.
5 Кузьмин В.И., Ломаев В.Г., Пашков Л.Г., Овчинников С.В., Кузьмина В.Н., Дорохова Л.И. Переработка руд месторождений кор выветривания карбонатитов –будущее редкометальной промышленности России.// Цветные металлы. -№12.- 2006. - с. 62-68.
6 Kuzmin V.I., Flett D.S., Kuzmina V.N., Zhizhaev A.M., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., Mulagaleeva M.A., Tolstov A.V., Logutenko O.A. The composition, chemical properties, and processing of the unique niobium-rare earth ores of the Tomtor deposit// CHEMICAL PAPERS. 2019.–V.73, Is.6. – P. 1437-1446.
7 Лихникевич Е.Г., Ожогина Е.Г., Пермякова Н.А. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД//РАЗВЕДКА И ОХРАНА НЕДР . Т6.- 2021. - с. 56-60.
8 Делицын Л.М., Синельщиков В.А., Кулумбегов Р.В. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ МОНАЦИТ–NAF// РАСПЛАВЫ. - №5.- 2021. - с. 482-491.

# PROBLEMS OF DIRECT ALKALINE ACID PROCESSING OF RARE METAL ORES OF THE TOMTOR DEPOSIT

*Kuzmin V.I., Kuzmin D.V., Epov O.A., Zhizhaev A.M., Bondarenko G.V.*
Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences - a separate subdivision of the FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russian Federation.
olegepov998@gmail.com.

The Tomtor rare metal deposit is located in the north of Russia in the northwestern part of the Republic of Sakha (Yakutia). According to the composition of ores and their reserves, the deposit is a unique raw material source of rare earth metals (REM), in particular, scandium and niobium [1-3]. The key feature of the ores of the Tomtor deposit is ultradispersion and strong mutual intergrowth of mineral particles [4–7], which makes it inefficient to isolate monazite and pyrochlore concentrates by known enrichment methods. At the same time, the use of direct opening of such ores inevitably entails a significant consumption of reagents and often makes it economically impossible to develop ore deposits even at high contents of valuable elements. Currently, a number of processes for the direct processing of Tomtor ores have been tested. According to [8], the use of nitric acid solutions showed low efficiency due to low extraction rates of rare earth elements, scandium, and some other elements. The use of a combined scheme using a sulfuric acid solution also proved to be ineffective. Ores can be most effectively opened by the alkaline-acid method, when at the first stage monazite is decomposed with concentrated solutions of sodium hydroxide, and then REM hydroxides are dissolved in nitric or hydrochloric acid.

**Table 1 – Composition of an ore sample from the Buranny site of the Tomtor rare metal deposit**

| № | Element, (oxide) | Content, % (mass), [1] |
|---|---|---|
| 1 | ΣP3O | 10,2 |
| 2 | $Nb_2O_5$ | 6,7 |
| 3 | $TiO_2$ | 5,0 |
| 4 | $V_2O_5$ | 1,2 |
| 5 | $Al_2O_3$ | 17,1 |
| 6 | $P_2O_5$ | 16,0 |
| 7 | $Fe_2O_3$ | 6,9 |
| 8 | FeO | 5,1 |
| 9 | CaO | 2,6 |
| 10 | SrO | 3,8 |
| 11 | BaO | 3,2 |
| 12 | $ThO_2$ | 0,15 |
| 13 | $UO_3$ | 0,01 |
| 14 | $SiO_2$ | 3,8 |
| 15 | S | 0,2 |
| 16 | F | 0,5 |

The main problems of the method arise at the first stage - the alkaline decomposition of monazite with the removal of phosphorus along with the leaching solution. Another problem of alkaline-acid processing of Tomtor ores, which is mentioned in the literature [6], is significant fluctuations in the degree of extraction of REM into an acid solution after alkaline opening.

## Materials and Methods

In this work, inorganic salts, acids and bases of the «chemically pure» and «pure for analysis» brands were used. Studies on alkaline opening were carried out on a

representative sample of Tomtor ore from the Buranny site. The composition of the ore is presented in table 1.

Alkaline leaching was carried out in a PTFE reactor equipped with a stirrer, in a heated stainless steel ball mill, and in a PTFE-lined steel autoclave. The pulp after opening was filtered on a heated filter press at a temperature of 70-80°C to prevent separation of trisodium phosphate from the solution. The precipitate after separation from the mother liquor was washed with hot water. Then, depending on the problem being solved, the solid and liquid phases were analyzed.

The concentration of elements in the aqueous phase was determined by atomic absorption (Analyst 400 absorption spectrometer (Perkin Elmer), and mass spectrometric methods (ICP-MS 7500C spectrometer (Agilent) with inductively coupled plasma), in the solid phase - by X-ray fluorescence method (spectrometer PANalytical Axios Advanced).X-ray diffraction patterns were recorded on a DRON-3 X-ray diffractometer (Burevestnik, Russia).We also obtained images of the surface layers of leach residues using a TM-3000 scanning electron microscope (Hitachi, Japan) equipped with a Quantax-70 energy-dispersive analysis system. (Bruker, Germany), S-5500 and SEM NV 1000 electron microscopes with a microanalysis system.

## Results and discussions.

Scanning electron microscope (SEM) images were obtained to determine the structure and ratio of elements in the surface layer of ore samples. Rare earth metals are mainly represented by monazite, the particles of which are ultrafine and intergrown with aluminophosphates (Fig. 1).

Pyrochlore is represented by larger particles, the size of which reaches 10-30 microns. It is characterized by two types of particles (Fig. 2-6).

1. Particles of the first type (Fig. 5), associated with calcium and sodium, have a compact and massive structure.

2. Particles of the second type (Fig. 6), associated with strontium - bulbous, have a thin multilayer structure. Such particles are often dissected by veinlets of the aluminophosphate fraction.

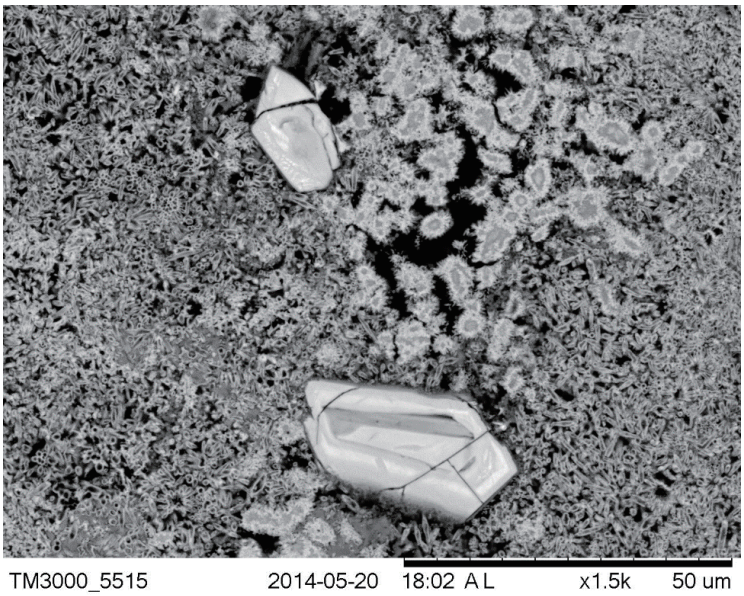



Figure 1 – SEM image of a sample of unground Tomtor ore: gray, small particles - aluminophosphates; light border on particles – monazite; crystals interspersed in the aluminophosphate mass - pyrochlore.

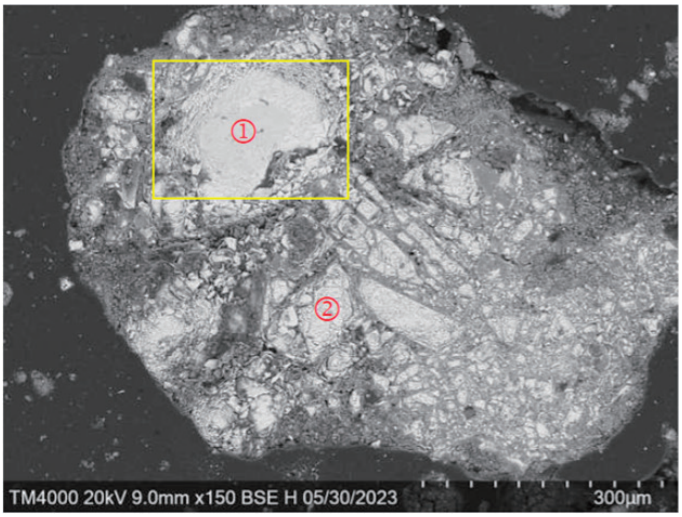



Figure 2 – SEM image of a sample of unground Tomtor ore.

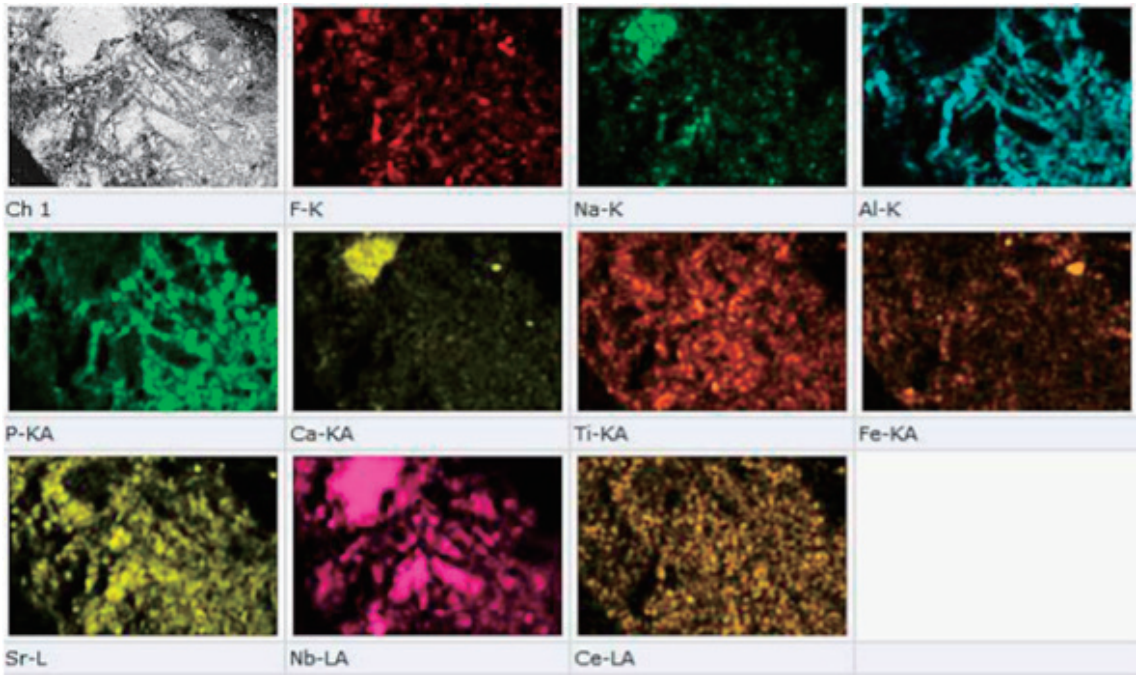



Figure 3 – Maps of the distribution of elements in the area defined by Figure 2.

Particles of the first and second types are often linked into aggregates - particles of the first type are located in the core, around which a shell of particles of the second type is formed. In particles of the second type, the Nb/Ti ratio is 10-15. In particles of the first type - about 40. SEM data confirm that the ore is indeed ultrafine and extremely strong intergrowth of mineral particles is observed.

A direct alkaline opening of the Tomtor ore was carried out with a 45% sodium hydroxide solution at the boiling point of the solution (about 130°C) at a ratio of T:W=1:4, the pulp mixing time was 2 hours. After leaching, the pulp is filtered at a temperature of 80°C, the precipitate is washed from trisodium phosphate with hot 30% sodium hydroxide solution and then with water. When the solution is

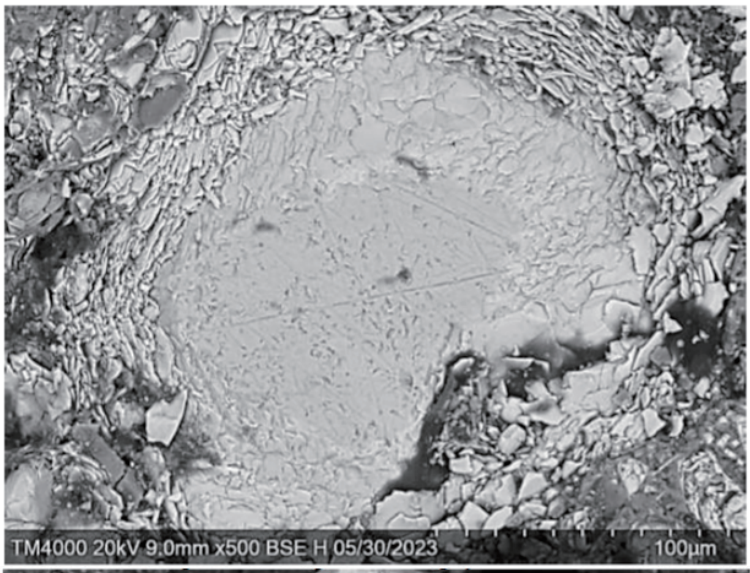



Figure 4 – SEM image of fragment 2 Figure 1. Calcium-containing core (dark gray) and multilayer «shell» containing strontium.

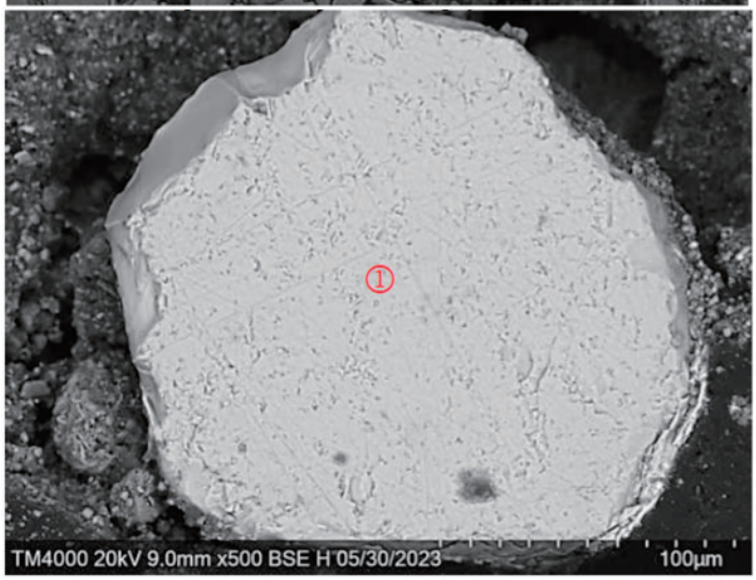



Figure 5 – SEM image of fragment 1 Figure 1. Compact massive particle containing niobium.

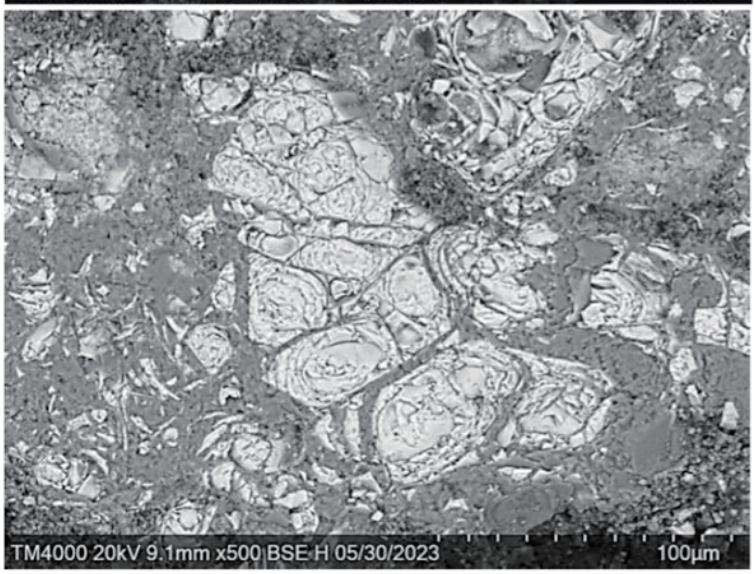



Figure 6 – SEM image of unground ore particles. Bulb-shaped particles containing niobium, dissected by veinlets of the aluminophosphate phase.

cooled, the hydrated trisodium phosphate crystallizes. It has been established that the process is accompanied by intense gas evolution, which is obviously associated with the decomposition of iron sulfides and the evolution of hydrogen according to reactions (1) and (2) (a well-known process accompanying the decomposition of bauxite by the Bayer method):

$$3FeS_2 + 12NaOH + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3Na_2S + \\ +3Na_2SO_4 + 7H_2 \quad (1)$$

$$FeS_2 + 12NaOH + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3Na_2S + \\ +3Na_2SO_4 + 10H_2 \quad (2)$$

As a result of direct alkaline opening of the Tomtor ore, the weight loss of the sediment was about 30% and was due to the transition of the bulk of aluminum (~80%) and phosphorus (~60%) into solution and the decomposition of carbonates. According to the X-ray phase analysis of the sediment, alkaline opening leads to the complete decomposition of aluminum phosphates and monazite. The incomplete transition of phosphorus into solution is associated with a high content of alkaline earth metals in the ore, the phosphates of which are stable under alkaline conditions; however, it is problematic to identify them according to XRD data due to relatively low concentrations in leaching sediments and the complexity of the product composition.

As a result of direct alkaline opening of the Tomtor ore, the weight loss of the sediment was about 30% and was due to the transition of the bulk of aluminum (~80%) and phosphorus (~60%) into solution and the decomposition of carbonates.

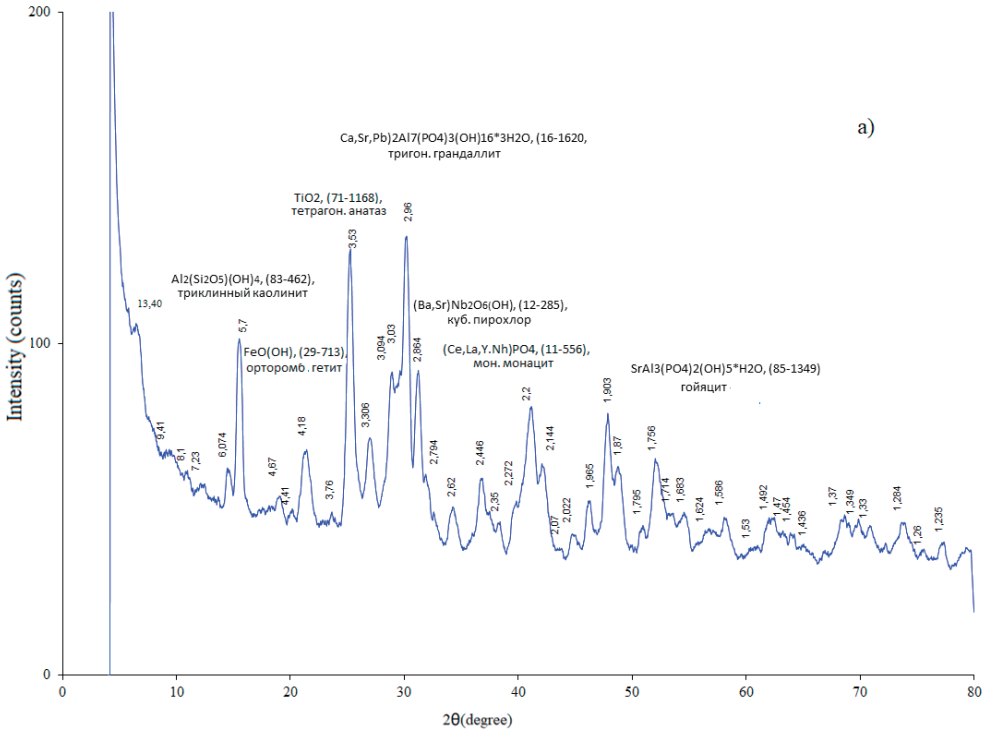



Figure 7 – X-ray pattern of the original ore of the Tomtor deposit

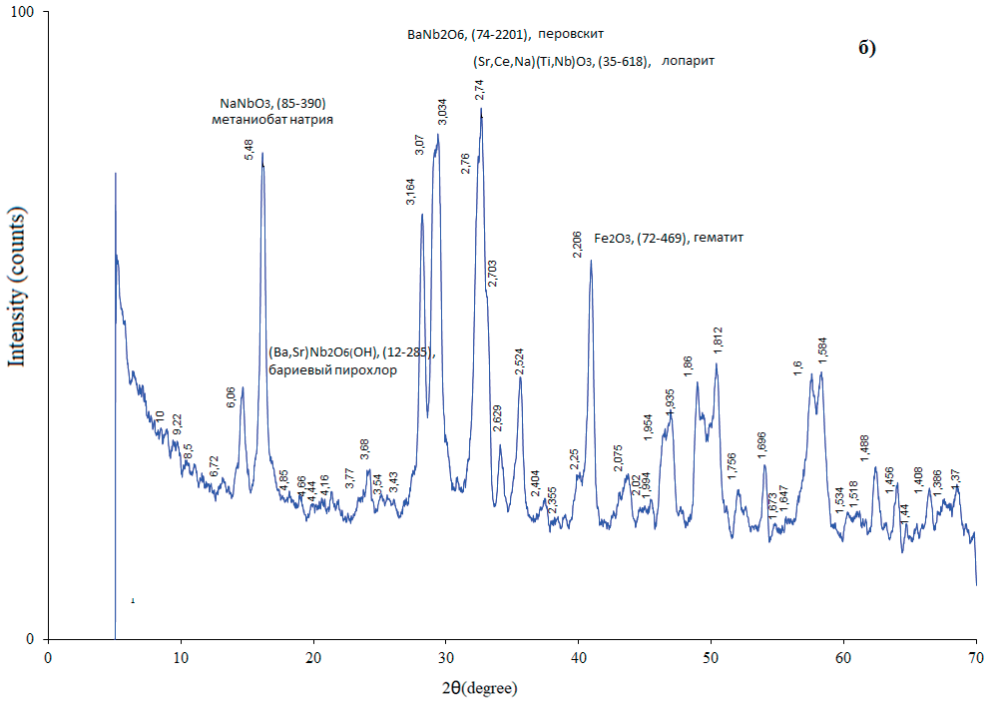



Figure 8 – X-ray pattern of ore after alkaline treatment at 210°C

According to the X-ray phase analysis of the sediment, alkaline opening leads to the complete decomposition of aluminum phosphates and monazite. The incomplete transition of phosphorus into solution is associated with a high content of alkaline earth metals in the ore, the phosphates of which are stable under alkaline conditions; however, it is problematic to identify them according to XRD data due to relatively low concentrations in leaching sediments and the complexity of the product composition.

Pyrochlor (strontium-barium) under these conditions does not react with sodium hydroxide. Increasing the temperature to 210°C (autoclave conditions, leaching time - 2 hours) leads to its partial decomposition with the formation of poorly soluble sodium metaniobate, as well as barium niobate (perovskite). X-ray diffraction patterns of the original ore and the ore after alkali treatment at 210°C are shown in fig. 7, 8.

It has been established that the reuse of an alkaline solution after crystallization of trisodium phosphate and additional strengthening of the solution with sodium hydroxide is complicated by the gradual accumulation of aluminum, carbonates and sulfites in the solution. It is shown that a significant part of aluminum and phosphorus can be removed from the ore by pretreatment with a dilute spent alkaline solution. The results of XPA analysis show that the remaining part of the aluminum in the solid phase is in the form of strontium aluminosilicates, which is stable in alkaline solutions.

With the subsequent acid dissolution of REM, the depth of extraction of rare earth elements varies significantly from experiment to experiment, which can be explained by the oxidation of cerium to cerium (IV) oxide, which is hardly soluble in acidic media, by air oxygen. To determine the

**Table 2 – The effect of cerium oxidation on the extraction of REM into solution during nitric acid leaching (pH=1, t=20°C).**

| Element | Extraction into solution, % | | |
|---|---|---|---|
| | Ce | La | Nd |
| Precipitate after oxidation treatment | 56 | 62 | 74 |
| Reference sample | 79 | 74 | 84 |

effect of cerium oxidation with atmospheric oxygen on the process of leaching of rare earth elements, acid dissolution of REM after alkaline decomposition of Tomtor ore under various conditions was studied.

For this purpose, the leaching sediments from the previous experiment ($C_{\%}$ (NaOH) = 45%, temperature ~130 ° C) were treated with a solution containing 1 M NaOH and 0.5 M hydrogen peroxide, at a ratio of T: W = 1:8 for 1 hours. The precipitates treated and untreated with the oxidizing agent were leached with a solution of nitric acid (1.92 M) at pH=1 by potentiometric titration with intensive stirring of the pulp with a magnetic stirrer. According to the results of titration, it was found that the opening of the precipitate treated with hydrogen peroxide consumes significantly less acid than the untreated one – 4.4 and 5.7 mol per kg of sediment, respectively.

Table 2 shows the data on the extraction of cerium, lanthanum, and neodymium into the solution. As can be seen from the table, the oxidation of cerium entails a significant deterioration in the recovery of both cerium itself and lanthanum and neodymium. The reason for this is quite obvious: during the decomposition of monazite, REM hydroxides form a solid solution and, therefore, the appearance of a film of sparingly soluble cerium oxide on its surface prevents REM leaching.

In this regard, in order to increase the recovery of lanthanides into the solution, it is necessary to provide measures to prevent the oxidation of cerium - to reduce the maximum contact time of precipitation with air.

## Conclusions

According to electron microscopy data, the ores of the Tomtor deposit are represented by ultrafine intergrown particles. The ratio of niobium/titanium in pyrochlore varies from 10–15 to 40. It has been established that alkaline treatment in a wide range of sodium hydroxide concentrations leads to the complete decomposition of aluminophosphates with the transition of most of the aluminum into solution and the formation of stable strontium aluminosilicates in solutions. It has been shown that pyrochlore begins to partially decompose at 210°C under autoclave conditions. The effectiveness of alkaline opening can be increased by preliminary opening of aluminophosphates with a dilute spent sodium hydroxide solution. Treatment with an oxidizing agent of alkaline decomposition residues reduces the degree of extraction of rare earth elements during subsequent acid treatment. A possible mechanism of the effect of atmospheric oxygen on the acid leaching process is described.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-63-10017

## References


1 Pokhilenko N.P., Tolstov A.V. Prospects for the development of the Tomtor deposit of complex niobium-rare earth ores. // ECO. - 2012. - No. 11. - P. 17-28.

2 Pokhilenko N.P., Kryukov V.A., Tolstov A.V., Samsonov N.Yu. Tomtor as a priority investment project for providing Russia with its own source of rare earth elements // EKO. - 2014. - No. 2 (476). - P. 22-35.

3 Lapin A.V., Tolstov A.V. Rare metals – the first step to richest ore complex of massif Tomtor. Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits. Proceedings of XXXII International Conference. Apatity 7-14 August 2015 / Editor-in-chief L.N. Kogarko. – M.: GEOKHI RAS, 2015 - ISBN 978-5-905049-10-1, P. 67-68.

4 Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Tolstov A.V., Shcherbov B.L. RICH NB-REE ORES OF THE TOMTOR DEPOSIT - ISSUES OF GENESIS / XV INTERNATIONAL MEETING ON GEOLOGY OF PLACERS AND DEPOSITS OF WEATHERING CORPS (RKV-2015) / Perm, August 24–28, 2015. P. 127-129.

5 V. I. Kuz'min, V. G. Lomaev, L. G. Pashkov, S. V. Ovchinnikov, V. N. Kuz'mina, and L. I. Dorokhova, J. Appl. Processing of ores from deposits of carbonatite weathering crusts is the future of the rare metal industry in Russia.// Non-ferrous metals. - No. 12. - 2006. - P. 62-68.

6 Kuzmin V.I., Flett D.S., Kuzmina V.N., Zhizhaev A.M., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., Mulagaleeva M.A., Tolstov A.V., Logutenko O.A. The composition, chemical properties, and processing of the unique niobium-rare earth ores of the Tomtor deposit// CHEMICAL PAPERS. 2019.–V.73, Is.6. – P. 1437-1446.

7 Likhnikevich E.G., Ozhogina E.G., Permyakova N.A. MINERALOGICAL FORECAST OF THE SELECTION OF TECHNOLOGIES FOR PROCESSING RARE METAL ORES//EXPLORATION AND PROTECTION OF SUBSOIL . T6.- 2021.- P.56-60.

8 Delitsyn L.M., Sinelshchikov V.A., Kulumbegov R.V. PHASE TRANSFORMATIONS IN MELTS OF THE MONAZITE–NAF SYSTEM// MELTS. - No. 5.- 2021. - P. 482-491.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.164-179

# НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СОСТАВУ ЭЛЕКТРОЛИТА В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ: ЧЕТВЕРНОЙ ФТОРИД $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПРИ НАКОПЛЕНИИ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ.

***Кирик С.Д.*[1,2], *Самойло А.С.*[1], *Зайцева Ю.Н.*[2], *Залога А.Н.*[1], *Безрукова О.Е.*[1], *Дубинин П.С.*[1], *Ружников С.Г.*[1], *Якимов И.С.*[1]**

[1] Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[2]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Kiriksd@yandex.ru

Четверная фторидная фаза $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ получена закалкой на воздухе расплава, состоящего из стехиометрической смеси соответствующих простых фторидов, при температуре 850°C. Ранее фаза наблюдалась как небольшая неизвестная фаза в охлажденных пробах электролита алюминиевого производства. Установлено что фаза не образует областей переменного состава с исходными компонентами. Кристаллическая структура решена методом порошковой рентгенографии: a=5.053(2) Å, c=17.546(7) Å, V=448.00 Å$^3$, Z=2, S.G. P-42$_1$c. Катионы лития занимают позицию с тетраэдрическим окружением фтором. Короткое межатомное расстояние Li…F 1.89Å обуславливают недоступность позиции для других катионов. Фаза $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ устойчива при нагревании до 600°C. Фаза метастабильна, выше 600°C происходит фрагментарный распад в твердом состоянии.

Представлены результаты изучения твердых растворов в двух локальных областях фторидной системы $Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$AlF_3$ при внесении в нее LiF. Изучено замещения катионов калия и натрия на литий в эльпасолите ($K_2NaAlF_6$) и в хиолите ($Na_5Al_3F_{14}$). Установлено, что в структуре эльпасолита происходит постепенное замещение натрия на литий с образованием $K_2LiAlF_6$. Калий не подвергается замещению. Растворение LiF в криолите ($Na_3AlF_6$) не обнаружено. Хиолит не образует твердых растворов с LiF.

*keywords: электролиты для получения алюминия, система $Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$AlF_3$, LiF, $K_2NaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, твердые растворы, порошковая рентгеновская дифракция*

## Экспериментальная часть.

Для синтеза образцов были использованы реактивы NaF, $AlF_3$, KF, LiF квалификации хч. Перед синтезом все исходные вещества прокаливали в печи при температуре 400-450°C не менее 1 ч. Стехиометрические навески NaF, $AlF_3$, KF, LiF, перетирались в агатовой ступке, помещались в закрытом платиновом тигле в печь при соответствующих температурах и выдерживались в печи 30-50 мин. до расплавления. Кристаллизация расплавов проводилась выливанием расплава из тигля в массивную металлическую охлажденную изложницу. Масса образцов составляла около 3 г.

Порошковые дифракционные данные получены с использованием CuKα

излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом прямой набивки кюветы. Съемки проводили при комнатной температуре в диапазоне от 5 до 80° по шкале 2θ, шагом 0,026°, Δt – 50 с. Кристаллические структуры уточняли по порошковым дифракционным данным методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в режиме многофазного образца. Уточнению подвергались координаты атомов и заполняемость атомных позиций. Тепловые параметры атомов уточнялись в изотропном приближении.

Рентгеноструктурное исследование новой фазы выполнено методом порошка. После удаления рефлексов известных примесных фаз были установлены параметры элементарной ячейки. Поиск и уточнение пространственной группы симметрии выполнен по систематическим погасаниям и в процессе уточнения структуры. Модель структуры получена методом «моделирования отжига» [28] при использовании программы «FOX»[29]. Дальнейшее уточнение выполнено методом полнопрофильной подгонки [30].

Химический состав образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием Axios Advanced (PANalytical). Образец готовили методом экструзии с использованием $H_3BO_3$ в качестве подложки.

Параллельный термический анализ проводили с помощью термоанализатора STA449-QMS403c (Netzsch). Образец массой 5 мг помещали в платиновый тигель с негерметичными крышками, нагревали в токе аргона (30 мл/мин) в интервале температур 25-800 °C со скоростью нагрева 20 °C/мин была получена температура значительных тепловых воздействий (плавление или разложение) и затем получена кривая охлаждения.

## Результаты и обсуждение

### Синтез, структура, область гомогенности, стабильность $LiNaCa_2Al_2F_{12}$

Фаза $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ первоначально была замечена как неизвестная примесь в охлажденных образцах промышленного электролита. Её появление коррелировало с увеличенным содержанием LiF при КО (мольное отношение $NaF/AlF_3$) в диапазоне 1.0-2.0. Установление состава проводилось методом прямого синтеза из исходных фторидов. Область возможных концентраций в системе ($CaF_2$-NaF-$AlF_3$) была разделена на клетки с шагом 0.2 (ат. ед.). К составу образца добавляли постоянное количество LiF (~ 2%). После плавки образца проводился количественный рентгенофазовый анализ и составлялся баланс. Выбранная тактика обеспечила быстрое (4-5 итераций) приближение к соотношению элементов в новой фазе: Li:Na:Ca:Al ≈1:1:2:2:, которое позволило синтезировать практически чистое соединение $LiNaCa_2Al_2F_{12}$. Наблюдаемые примеси ($CaF_2$ и $Al_2O_3$) не превышали 5%. Сформулированы условия синтеза: закалка на воздухе от 850 °C до комнатной температуры расплава из стехиометрической смеси исходных фторидов.

Кристаллическая структура $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ (рис.1) построена из изолированных октаэдрических анионов $AlF_6^{3-}$, между которыми располагаются катионы кальция, натрия и лития. Ли-

тий занимает позицию с тетраэдрическим окружением атомами фтора. Короткое расстояние Li…F равное 1.89Å, обуславливает недоступность позиции для других катионов. Найденное межатомное расстояние близко к наблюдаемому в $Li_3AlF_6$ d(Li-F)=1,874 Å [9]. Геометрия Na-полиэдра из атомов фтора может быть рассмотрена как тетраэдр, в котором каждая вершина расщеплена на две с межатомными расстояниями в диапазоне 2.26 - 2.50 Å. Кальций находится в искаженном октаэдре с расстояниями в диапазоне 2.30 - 2.45 Å.

Лабораторная переплавка промышленных образцов, содержащих новую фазу, приводит к ее исчезновению при умеренной скорости охлаждения, что обусловлено температурной стабильностью и возможной вариацией состава фазы. Выявление области гомогенности вблизи стехиометрического состава, проводилось по каждому компоненту путем проведения синтезов со смещенным содержания компонента на величину ±10% (вес.). Образовавшийся многофазный образец анализировался рентгенографическим методом (табл. 1).

Происходящие превращения хорошо согласуются с наблюдаемыми примесями и указывают на отсутствие широких областей переменного состава $LiNaCa_2Al_2F_{12}$. В таблице 1. приведены параметры кристаллической решетки $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ после варьирования состава исходной компонентов. Изменения для параметров решетки носят ограниченный, случайный характер и не могут быть связаны с изоморфными замещениями катионов в кристаллической решетке. Об этом также свидетельствуют результаты уточнения кристаллической структуры. Таким образом, можно заключить, что состав фазы

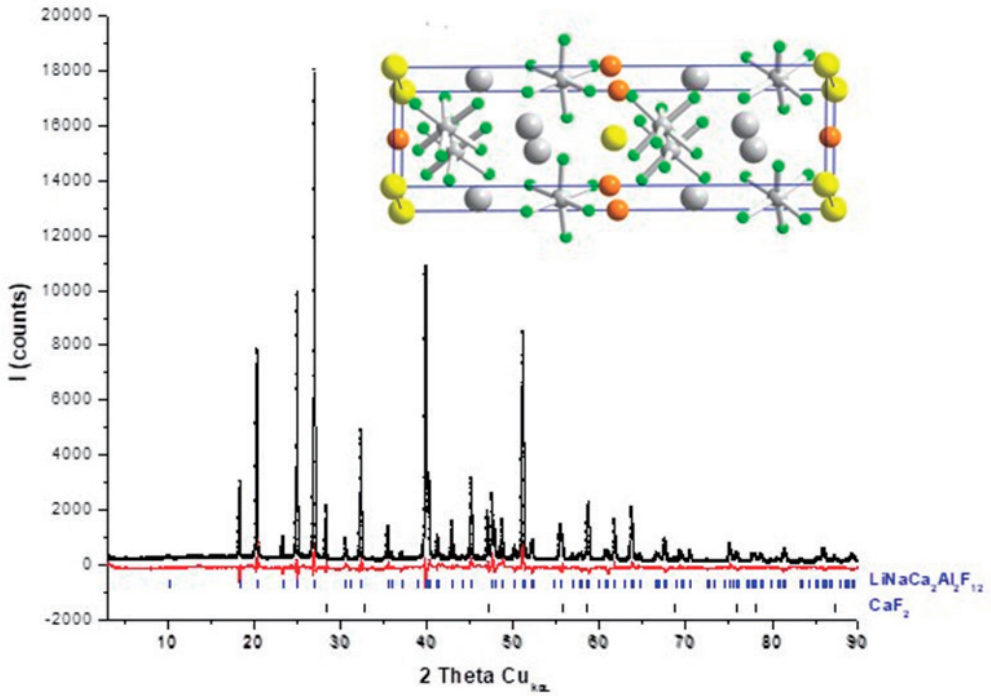



Рисунок 1 – Кристаллическая структура $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ и Ритвельд-график после уточнения.

**Таблица 1 – Параметры решетки и фазовый состав при варьировании элементного состава в близи $LiNaCa_2Al_2F_{12}$.**

| N | Изменение состава | a, Å | c, Å | Impurities |
|---|---|---|---|---|
| 1 | LiF(+10%) | 5.048(1) | 17.504(2) | $LiCaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 2 | LiF(-10%) | 5.048(1) | 17.530(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 3 | NaF(+10%) | 5.049(1) | 17.512(2) | $Li_3Na_3Al_2F_{12}$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 4 | NaF(-10%) | 5.045(1) | 17.510(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 5 | $AlF_3$(+10%) | 5.045(1) | 17.521(2) | $Al_2O_3$ |
| 6 | $AlF_3$(-10%) | 5.047(1) | 17.513(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 7 | $CaF_2$(-20%) | 5.047(1) | 17.519(2) | $LiCaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| | | $a_{av}$=5.047Å | $c_{av}$=17.517Å | |

$LiNaCa_2Al_2F_{12}$ не меняется с изменением состава расплава.

Термическую устойчивость исследовали с помощью термографии и терморентгенографии. Выяснено, что вещество устойчиво до 600°C. В интервале 600-800°C начинается небольшая потеря веса (~4%), которая сопровождается 5-ю термическими стадиями. Наибольший эндо-эффект при 730°C, по-видимому, соответствует терморазпаду, последствия которого развиваются при температуре выше 845°C со значительной потерей веса.

Ход изменения фазового состава установлен по данным высокотемпературной рентгенографии. Вещество сохраняет устойчивость без каких-либо изменений структуры почти до 600°C. Далее, наступает активный распад, который завершается появлением хорошо окристаллизованных фаз $LiCaAlF_6$ и $CaF_2$. Дополнительно на рентгенограмме видны размытые (широкие) пики, которые можно приписать g-$Al_2O_3$. Распад на воздухе с учетом влажности 20-30% можно представить уравнением:

$$2LiNaCa_2Al_2F_{12} + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2LiCaAlF_6 + 2CaF_2 + Al_2O_3 + NaF + 6HF$$

Образование четверного фторида при закалке расплава на воздухе представляется специфическим процессом, которому способствуют некоторые свойства расплава. Можно предположить, что причиной являются ионы лития, которые определенным образом ассоциируются с анионами $[AlF_6]^{3-}$ уже в расплаве. В пользу этого свидетельствуют данные о том, что все известные литийсодержащие фторалюминаты содержат в своей структуре отдельные изолированные анионы $[AlF_6]^{3-}$. Имеет значение также фактор повышенной подвижности катионов лития по сравнению с другими частицами. Подвижность обеспечивает быструю ориентацию лития по отношению анионов. Таким образом, из-за взаимодействий между ионами в расплаве сокращается

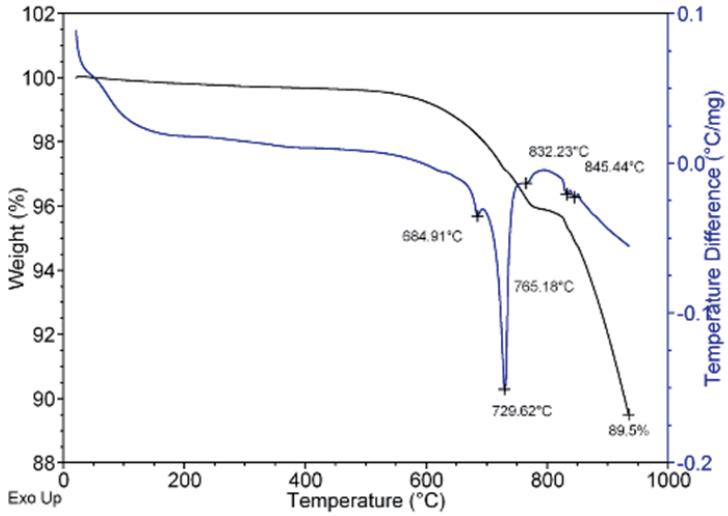



Рисунок 2 – Термограмма $LiNaCa_2Al_2F_{12}$

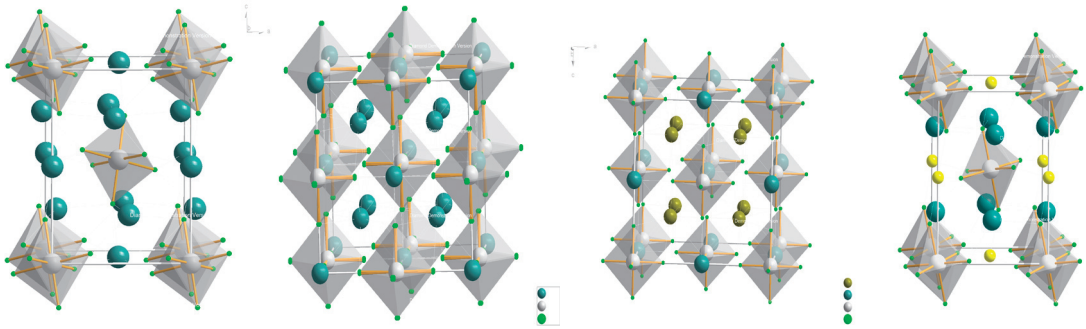
количество различных частиц, необходимых для построения структуры.

## Твердые растворы в системе $Na_3AlF_6$ – $K_2NaAlF_6$ при добавлении LiF

Особенностью кислых электролитов, содержащих после кристаллизации эльпасолит, является присутствие криолита. Выше 500°С в системе образуется непрерывная область твердых растворов, а ниже твердый раствор распадается на криолит и эльпасолит. Кристаллохимический аспект этого явления состоит в том, что выше 500°С ось октаэдра $[AlF_6]^{3-}$ имеет вертикальную направленность (рис.3а,в). Переход в β-форму осуществляется непрерывным образом. Образовавшаяся структура повторяет структуру эльпасолита (рис.3б). Размеры катионных полостей располагают к изоморфному замещению натрия на калий, чем и объясняется образование непрерывной области твердых растворов. Кристаллическая структура $LiNa_2AlF_6$ (рис.3г) повторяет структуру низкотемпературной α-формы криолита с небольшим смещением второго катионного слоя, в котором располагается натрий. Похожесть структур располагает к ожиданию возможного смешения $LiNa_2AlF_6$ со структурой эльпасолита при высоких температурах.

На рентгенограммах эльпасолита при добавлении LiF происходит небольшое, регулярное смещение всех линий в дальнюю область с некоторым изменением интенсивности. Основной фазой является эльпасолит. С увеличением добавки LiF на рентгенограммах появляются небольшие линии, относящиеся к NaF. О присутствии LiF судить затруднительно, поскольку положение линий LiF перекрываются линиями эльпасолита. Появление новых многокомпонентных фаз не происходит. В таблице 2 и на рис.4 приведены уточненные параметры решетки эльпасолита.

Параметр решетки убывает с увеличением количества фторида лития. На графике можно выделить две зоны. Первая зона с содержанием LiF до 12-15 мас.% представляет линейное уменьшение параметра решетки. Границы зоны соответствуют полному замещению



а б в г

Рисунок 3 – Кристаллические структуры:
(а) – низкотемпературная форма (альфа) $Na_3AlF_6$,
(б) –высокотемпературная форма (бета) $Na_3AlF_6$
(в) – $K_2NaAlF_6$; (г) – $LiNa_2AlF_6$

**Таблица 2 – Параметры решетки основной фазы в образцах серии $K_2NaAlF_6$+ LiF (мас.%)**

| LiF, мас,% | Параметр решетки $K_2NaAlF_6$ a, Å |
|---|---|
| 0 | 8,1179 |
| 5 | 8,1057 |
| 10 | 8,0934 |
| 15 | 8,0841 |
| 20 | 8,0794 |
| 25 | 8,0779 |

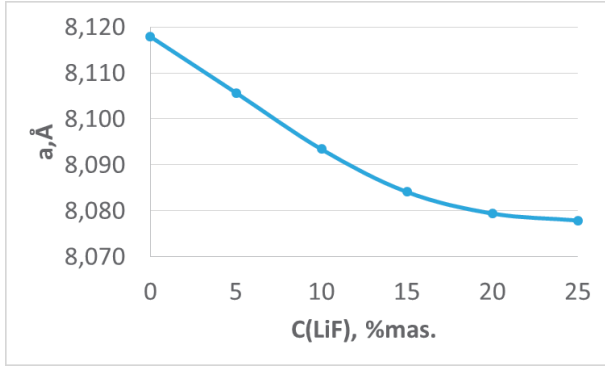



Рисунок 4 – График изменения параметра решетки эльпасолита от концентрации добавки LiF

натрия на литий: $K_2NaAlF_6 \rightarrow K_2LiAlF_6$. Вторая зона имеет пологую форму и указывает на завершение процесса замещения. Можно заключить, что эльпасолит вступает во взаимодействие с LiF с замещением натрия на литий. Глубина замещения соответствует одному атому натрия, то есть, дальнейшее замещение не наблюдается.

При температуре выше 700°С и при наличии в системе KF или фазы эльпасолита происходит процесс растворения или выравнивания концентрации KF по диффузионному механизму. В конечном счете, в системе возникает непрерывная область твердого раствора на базе структуры эльпасолита.

Таким образом, при быстром охлаждении β-криолит переходит в α-криолит, твердый раствор распадается на α-криолит и твердый раствор на основе эльпасолита с превышением содержания натрия около 2%. При добавлении LiF происходит постепенное замещение натрия на литий с образованием в конечном счете $K_2LiAlF_6$ с параметром

решетки a=8,0779 Å. Растворения LiF в структуре криолита $Na_3AlF_6$ не обнаружено.

### Взаимодействие хиолита с LiF

Хиолит – основной компонент кислых электролитов. Хиолит активен по отношению вносимых в электролит «основных» добавок типа LiF. Можно предположить два варианта взаимодействия хиолита с LiF. Первый - образование твердого раствора на основе хиолита. Второй - взаимодействие с LiF и образованием новых фаз. Образование твердого раствора на основе хиолита наблюдалось при замещении части натрия на калий [18,19]. Уточнение кристаллической структуры по рентгеновским поликристаллическим данным показало, что замещение натрия на калий происходит только в 2-х кратной позиции натрия на величину ~40%. Предельное растворение не превышает 5% (мас.) KF. Твердый раствор устойчив в диапазоне от температуры плавления до комнатной.

Для выяснения характера взаимодействия проведена серия синтезов образцов с разным содержанием хиолита и LiF. Образцы серии с возрастающим количеством LiF показывают, что хиолит не образует твердых растворов. Реакция взаимодействия уже при малом количестве LiF приводит к возникновению фазы $LiNa_2AlF_6$. «Непрореагировавший» хиолит сохраняет параметры решетки. При увеличении количества LiF наряду с $LiNa_2AlF_6$ кристаллизуется $Li_3Na_3(AlF_6)_2$. Когда количество LiF более 20% (мас.), в продуктах реакции наблюдается $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ и следы $Li_3AlF_6$.

### Заключение

В результате выполненных исследований выделена новая фаза состава $LiNaCa_2Al_2F_{12}$, которая может присутствовать как примесь в образцах охлажденного электролита. Синтез соединения проведен из стехиометрической смеси элементарных фторидов после плавления и закалки расплава на воздухе. Структура вещества решена методом порошковой рентгенографии. Характерной структурной деталью является присутствие изолированных анионов $[AlF_6]^{3-}$. Методом допирования исключено образование заметных областей твердых растворов. С помощью высокотемпературной рентгенографии установлено, что фаза $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ устойчива при нагревании до 600 °C после чего следует фрагментарный распад. Установленные факты позволяют характеризовать $LiNaCa_2Al_2F_{12}$, как метастабильную фазу, образующуюся при быстром охлаждении расплава. Кристаллизация четверного фторида подтверждает существование в расплаве сильнокислых электролитов анионов $[AlF_6]^{3-}$. Наличие в расплавах анионов $[AlF_6]^{3-}$ объясняет способность кислых электролитов растворять глинозем. Ионы лития способствуют стабилизации анионов $[AlF_6]^{3-}$ в расплаве.

В калийсодержащих электролитах кристаллизация $K_2NaAlF_6$ в присутствии LiF завершается образованием твердого раствора состава $K_2Na_{1-x}Li_xAlF_6$. Границы области твердых растворов допускают полное замещение натрия на литий. Калий не подвергается замещению. Хиолит $Na_5Al_3F_{14}$ при кристаллизации не образует твердых растворов с LiF. Из кислых расплавов (KO<2,3) при наличии LiF первоначально кристаллизуется $LiNa_2AlF_6$. При высокой концентрации LiF наряду с $LiNa_2AlF_6$ кристаллизуется $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ и $Li_3AlF_6$.

## Список литературы


1 Grjotheim, K.; Kvande, H. Introduction to Aluminium Electrolysis - Understanding the Hall-Héroult Process. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 1993
2 Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Hérout Process. 3nd Edition. Aluminum-Verlag: Dusseldorf, 2001.
3 Craig, D. F.; Brown, J. J. Phase equilibria in the System $CaF_2$-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$ and Part of the System $CaF_2$-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$-$Al_2O_3$. J. Amer. Ceram. Soc. 1980, 63, 254 – 261.
4 Chrenkova, M.; Danek, V.; Silny, A. Solid solutions in the system $Na_3AlF_6$-$CaF_2$. In Ninth International Symposium on Light Metals Production, NTNU Trondheim Norway, Thonstad, J., Ed. NTNU Trondheim Norway, 1997.
5 Mashovets, V. P.; Petrov V. I. Phase diagrams of the $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$-$Al_2O_3$ system. J. Applied chemistry. 1957, 30 (11), 1695 – 1698. (in Russian).
6 Rolin, M.; Muhlethaler, R. Study of the system $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$ and dissolution $Al_2O_3$ in it Bull .Soc. Chim. Fr., 1964, 10, 2593 – 2599.
7 Garton, G.; Wanklyn, B. M. Reinvestigation of the System $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$ J. Amer. Ceram. Soc. 1967, 50 (8), 395 – 399.
8 Kirik, S. D.; Zaitseva, Yu. N.; Yakimov, I. S.; Golovnev, N. N. $LiNa_2AlF_6$: a powder structure solution. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 2002, 58, i159 – i160.
9 Ross, K. C.; Mitchell, R. H.; Chakhmouradian, A. R. The crystal structure of synthetic simmonsite, $Na_2$ Li Al $F_6$, J. Solid State Chem. 2003, 172, 95 – 101.
10 Viebahn, W. Untersuchungen an quaternaeren Fluoriden Li MeII MeIII $F_6$ Die Struktur von Li Ca Al F6. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1971, 386, 335-339.
11 Burns, J. H.; Tennissen, A. C.; Brunton, G. D. The crystal structure of alpha-$Li_3$ Al $F_6$. Acta Crystallogr. B. 1968, 24, 225 – 230.
12 Holm, J. L.; Holm, B. J., Phase Investigations in the system $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$. Acta Chem. Scand. 1970, 24, 2535-2546.
13 Holm, J. L.; Holm, B. J. The Lattice Energy and Thermochemical Properties of the Compound NaAlF4, Sodium Tetraftoraluminate. Acta Chem. Scand. 1973, 27, 1410 – 1416.
14 Baylor, R. Jr.; Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr. Subsolidus Equilibria in the System LiF-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$. J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57, No. 11, 470 – 471.
15 Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr., Phase equilibria in the system Na3A1F6-Li3A1F6. J. Am. Ceram. Soc. 1975, 58, 257.
16 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Veretinskyy, V. N. New data on ternary diagrams of systems NaF-$AlF_3$-$CaF_2$ и NaF-$AlF_3$-$MgF_2$. Tsvetnye Metally. 1985, 8, 66 – 71. (in Russian).
17 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Baranova, L. S.; Klyuchnikova, E. F.; Veretinskyy, V. N. On the diagram of the LiF-$AlF_3$ system. Collection of scientific papers. Improving the efficiency of electrical aluminum production. Leningrad. 1985, 17 - 21. (in Russian).
18 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF3 system. Journal of Solid State Chemistry 2017, 252, 1-7.
19 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., System NaF-KF-AlF3: Solid Solutions Based on the Chiolite Structure. Journal of Siberian Federal University-Chemistry 2017, 10 (2), 165-174.Tabereaux, A. T.; Alcorn, T. A.;
20 Auguste, F.; Mediaas, H.; Tkatcheva, O.; Ostvold, T.; Gilbert B. The dissociation of fluoroaluminates in FLiNaK and CsF-KF molten mixtures: a Raman spectroscopic and solubility study. Inorg. Chem. 2003, 42 (20), 6338-6344.
21 Kryukovsky, V.; Frolov, A.; Tkacheva, O.; Redkin, A.; Zaikov, Yu.; Khokhlov, V.; Apisarov, A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light metals. 2006, 2, 409 – 413.
22 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; MolchanovaN. G. Electrical conductivity of cryolite-alumina melts with additions of LiF and KF. Melts.2006, 4, 45 - 50.(inRussian).
23 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Oparina, N. L. Physico-chemical properties of molten systems $Li_3AlF_6$-$Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$MgF_2$-$CaF_2$ with different contents of $K_3AlF_6$. Melts. 2006, 6, 36 – 40. (in Russian).
24 Kirik, S.D.; Kulikova, N.N.; Yakimov, I.S.; Klueva, T.I.; Baranov, I.A.; Buzunov, V.Y.; Goloschapov, V. G. Industrial Application of XRD Approach for Electrolyte Control in Domestic Aluminum Production. Tsvetnye Metally.1996, 9, 75 – 77 (inRussian).
25 Feret, F. R. Characterization of Bath Electrolyte by X-ray Fluorescence. Light Met. 1988, 697 – 702.
26 Feret, F. R. Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method. Light Met. 2008, 343 – 346.
27 Bezrukova, O. E.; Kirik, S. D.; Ruzhnikov, S, G.; Yakimov, I. S.; Dubinin, P. S.; An accurate determination of cryolite ratio in industrial aluminum baths by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019, 152, 52 – 58.
28 Solovyov, L. A.; Kirik, S. D. Application of a Simulated Annealing Approach in Powder Crystal Structure Analysis. Mater. Sci. Forum. 1993, 195 – 200. 5
29 Favre-Nicolin, V.; Cerný, R. J. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. J. Appl. Cryst. 2002, 35, 734–743.
30 Retvield, H.M. The Profile refinement method for nuclear and magnetic structure. J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65 – 71.

# NEW DATA ON THE ELECTROLYTE COMPOSITION THE IN THE SUBSOLIDUS REGION: QUATERNARY FLUORIDE $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ AND SOLID SOLUTIONS DURING THE ACCUMULATION OF LITHIUM IN THE ELECTROLYTE

*Kirik S.D.*[1,2,*], *Samoilo A.S.*[1], *Zaitseva Y.N.*[2], *Zaloga A.N.*[1], *Bezrukova O.E.*[1], *Ruzhnikov S.G., Dubinin P.S.*[1], *Yakimov I.S.*[1]

[1]Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk, Russian Federation

[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology Siberian Branch of Russian Academy of Science, 660036, Krasnoyarsk, Russian Federation

The quaternary fluoride phase $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ has been obtained by quenching in air a melt consisting of a stoichiometric mixture of the corresponding simple fluorides at a temperature of 850°C. Previously, the phase was observed as a small unknown phase in cooled samples of electrolyte of aluminum production. It has been established that the phase does not form regions of variable composition with the initial components. The crystal structure has been solved by X-ray powder diffraction technique: a=5.053(2) Å, c=17.546(7) Å, V=448.00 Å3, Z=2, S.G. P-421c. Lithium cations occupy a position with a tetrahedral fluorine environment. The short interatomic distance Li…F 1.89Å makes the position unavailable for other cations. The $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ phase is stable when heated to 600°C. Fragmentary decomposition takes place above 600°C in the solid state.

There are the results on solid solutions studying in two local regions of the $Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$AlF_3$ fluoride system with the addition of LiF. The substitution of lithium for potassium and sodium cations in elpasolite ($K_2NaAlF_6$) and chiolite ($Na_5Al_3F_{14}$) has been studied. It has been established that in the structure of elpasolite, sodium is gradually replaced by lithium with the formation of $K_2LiAlF_6$. Potassium has not been substituted. Dissolution of LiF in cryolite ($Na_3AlF_6$) has not been detected. Chiolite has not formed solid solutions with LiF.

*keywords: electrolytes for aluminum production, $Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$AlF_3$ system, LiF, $K_2NaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, solid solutions, X-ray powder diffraction*

## Introduction

The system (NaF-$AlF_3$-$CaF_2$) is a classic electrolyte of aluminum production [1-4]. The use of lithium additives was actively considered in the eighties and nineties of the twentieth century [4-19]. Lithium fluoride reduces the operating temperature of the electrolyte, decreases the viscosity and electrical resistance [5–19]. The relatively high solubility of lithium in metallic aluminum is a serious constraint on the use of LiF [20–23]. In modern production, lithium enters the electrolyte as an impurity in alumina and accumulates over time to a content of about a percent.

Quaternary fluoride $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ was observed by the authors in samples of calcium-containing industrial electrolyte as an unidentifiable impurity. The difficulties in detecting the phase were caused by the low and uncontrolled concentration of LiF in the electrolyte. Phase consideration is important for industrial control of the electrolyte composition [24–27]. The aim of this study was to synthesize a new phase in its pure form, to determine its composition, crystal structure, thermal properties, and stability range. The conditions for the formation of quaternary fluoride involving lithium expand the understanding of the dissolution process of alumina.

Solid solutions are typical phenomena in fluoride salt systems. However, in many studies there are only mentions or suspicions of solid solutions are mentioned. No specific studies have been undertaken. The presence of solid solutions is often concealed by the temperature dependence of the width of the existence range. At the same time, detailed information about the sub-solidus region is important for solving applied problems, in particular, for providing X-ray analysis of the electrolyte composition during technological control [24–27].

This study presents the results of investigating the formation of solid solutions in two local regions of the $Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$AlF_6$ fluoride system with the addition of LiF. The first question is related to the possibility of substituting potassium and sodium cations in $K_2NaAlF_6$ with lithium when LiF is added to the system. In the second case, the influence of lithium fluoride on $Na_5Al_3F_{14}$ was studied.

## Experimental part

Reagents NaF, $AlF_3$, KF, LiF of chemically pure grade were used for the synthesis of samples. Before synthesis, all starting materials were calcined in at a temperature of 400–450°C for at least 1 hour until melting. Stoichiometric amounts of NaF, $AlF_3$, KF, LiF were ground in an agate mortar, placed in a closed platinum crucible, and heated in the furnace at the corresponding temperatures for 30-50 minutes until melting. The melt crystallization was performed by pouring the melt from the crucible into a massive metal cooled mold. The mass of the samples was about 3 g.

Powder diffraction data were obtained using CuKα radiation on X'Pert PRO diffractometer with PIXcel (PANalytical) detector equipped with a graphite monochromator. The sample was ground in an agate mortar and prepared by the method of direct cuvette stuffing. The surveys were carried out at room temperature in the range from 5 to 80° on the 2θ scale, with steps of 0.026°, Δt - 50 s. The crystal structures were refined from powder diffraction data by full profile analysis (Rietveld method) in multiphase sample mode. The coordinates of atoms and the occupancy of atomic positions were refined. Atomic thermal parameters were refined in the isotropic approximation.

The crystal structure study of the new phase was carried out by the X-ray powder diffraction method. After removing the reflections of the known impurity phases, the unit cell parameters were determined. The search and refinement of the space symmetry group was carried out by systematic extinctions and in the process of structure refinement. The structure model was obtained by the «annealing simulation» method [28] using the FOX program [29]. Further refinement was performed by the full-profile fitting method [30].

The chemical composition of the samples was controlled by X-ray fluorescence spectrometry using Axios Advanced (PANalytical). The sample was prepared by extrusion using $H_3BO_3$ as a substrate.

Parallel thermal analysis was carried out using a thermal analyzer STA449-QMS403c (Netzsch). A sample weighing 5 mg was placed in a platinum crucible with leaky lids, heated in an argon flow (30 ml/min) in the temperature range of 25–800°C at a heating rate of 20°C/min until the temperature of significant thermal effects (melting or decomposition) was reached. and then the cooling curve was obtained.

## Results and discussion

### (1) Synthesis, crystal structure, homogeneity region, stability of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$

The $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ phase was initially observed as an unknown impurity in cooled industrial electrolyte samples. Its appearance correlated with an increased content of LiF at CR (molar ratio of $NaF/AlF_3$) in the range of 1.0–2.0. The composition was determined by direct synthesis from the starting fluorides. The area of possible concentrations in the system ($CaF_2$-NaF-$AlF_3$) was divided into cells with a step of 0.2 (at. units). A constant amount of LiF (~2%) was added to the sample composition. After melting the sample, a quantitative X-ray phase analysis was carried out and a balance was drawn up. The chosen tactics provided a fast (4-5 iterations) approach to the ratio of elements in the new phase: Li:Na:Ca:Al≈1:1:2:2:, which made it possible to synthesize an almost pure compound $LiNaCa_2Al_2F_{12}$. The observed impurities ($CaF_2$ and $Al_2O_3$) did not exceed 5%. Synthesis conditions were formulated: quenching in air from 850°C to room temperature of a melt from a stoichiometric mixture of initial fluorides.

The crystal structure of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ (Fig. 1) is built from isolated octahedral $AlF_6^{3-}$ anions, with calcium, sodium, and lithium cations located in between. Lithium occupies a position with a tetrahedral environment of fluorine atoms. The short distance Li…F equal to 1.89 Å makes the position inaccessible for other cations. The found interatomic distance is close to that observed in $Li_3AlF_6$ d(Li-F) = 1.874 Å [9]. The geometry of the Na-polyhedron of fluorine atoms can be considered as a tetrahedron, in which each vertex is split into two with interatomic distances in the range of 2.26 - 2.50 Å. Calcium is in a distorted octahedron with distances in the range of 2.30 - 2.45 Å.

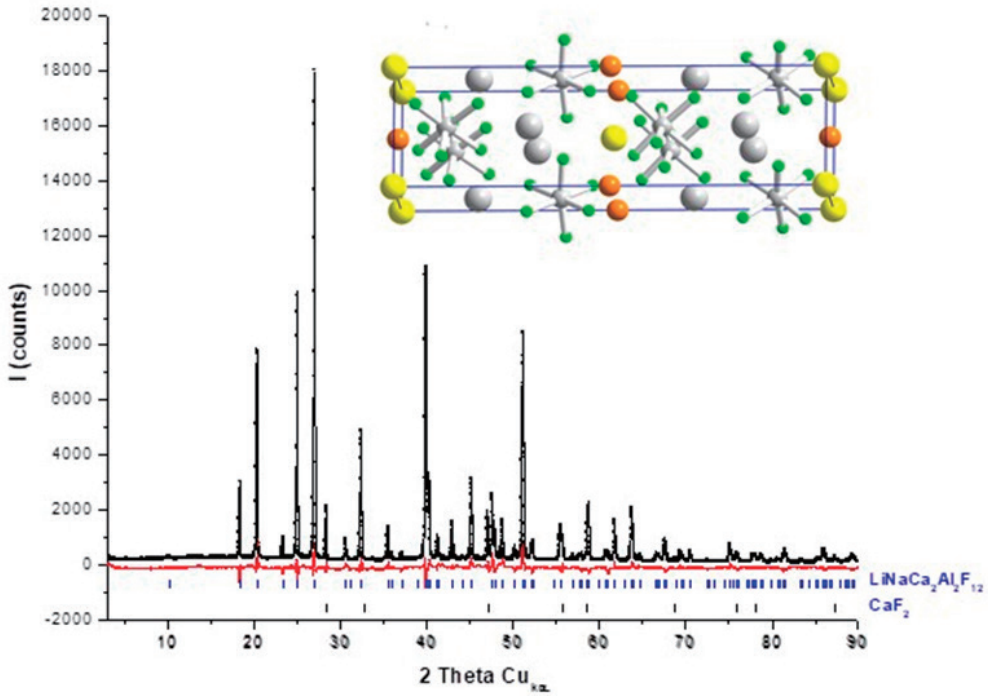



Figure 1 – Crystal structure of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ and Rietveld plot after refinement.

**Table 1 – Lattice parameters and phase composition with varying elemental composition in the vicinity of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$**

| N | Composition variation | a, Å | c, Å | Impurities |
|---|---|---|---|---|
| 1 | LiF(+10%) | 5.048(1) | 17.504(2) | $LiCaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 2 | LiF(-10%) | 5.048(1) | 17.530(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 3 | NaF(+10%) | 5.049(1) | 17.512(2) | $Li_3Na_3Al_2F_{12}$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 4 | NaF(-10%) | 5.045(1) | 17.510(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 5 | $AlF_3$(+10%) | 5.045(1) | 17.521(2) | $Al_2O_3$ |
| 6 | $AlF_3$(-10%) | 5.047(1) | 17.513(2) | $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| 7 | $CaF_2$(-20%) | 5.047(1) | 17.519(2) | $LiCaAlF_6$, $Na_5Al_3F_{14}$, $CaF_2$, $Al_2O_3$ |
| | | $a_{av}$=5.047 | $c_{av}$=17.517 | |

Laboratory remelting of industrial samples containing a new phase leads to its disappearance at a moderate cooling rate, which is due to temperature stability and possible variation in the composition of the phase. The identification of the region of homogeneity near the stoichiometric composition was carried out for each component by synthesizing samples with a shifted content of the component by a value of ±10% (wt.). The resulting multiphase sample was analyzed by X-ray diffraction (Table 1).

The alterations in starting composition are in good agreement with the observed impurities and indicate the absence of wide regions of variable composition $LiNaCa_2Al_2F_{12}$. Table 1 shows the crystal lattice parameters of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ after varying the composition of the initial components. Changes in the lattice parameters are limited, random and cannot be associated with isomorphic substitutions of cations in the crystal lattice. This is also evidenced by the results of refinement of the crystal structure. Thus, we can conclude that the composition of the $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ phase does not change with a change in the composition of the melt.

Thermal stability was investigated using thermography and X-ray thermography. It has been found that the substance is stable up to 600°C. In the range of 600-800°C, a slight weight loss (~4%) begins, which is accompanied by 5 thermal stages. The greatest endo effect at 730°C seems to correspond to thermal decomposition, the consequences of which develop at temperatures above 845°C with significant weight loss.

The course of the change in the phase composition was established from the data of high-temperature X-ray diffraction. The substance remains stable without any structural changes up to almost 600°C. Further, active decomposition sets in, which ends with the appearance of well-crystallized $LiCaAlF_6$ and $CaF_2$ phases. Additionally, diffuse (broad) peaks are visible on the X-ray pattern, which can be attributed to γ-$Al_2O_3$. Decomposition in air, taking into account the humidity of 20-30%, can be represented by the equation:

$$2LiNaCa_2Al_2F_{12} + 3H_2O \rightarrow 2LiCaAlF_6 + 2CaF_2 + Al_2O_3 + NaF + 6HF$$

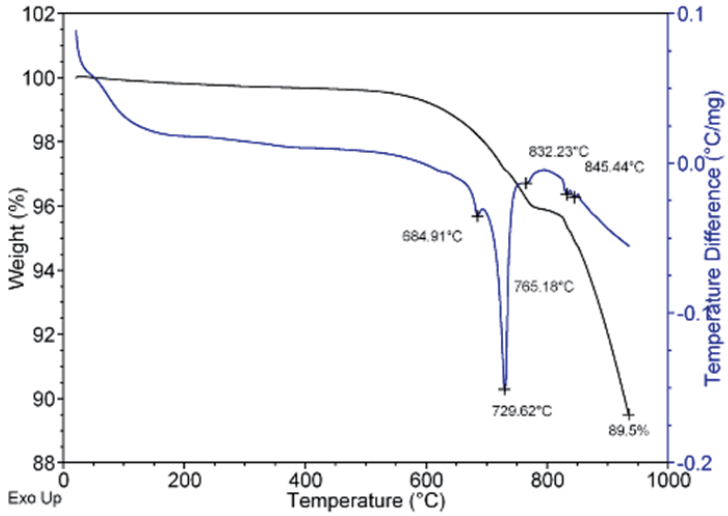



Figure 2 – Thermal diagram of $LiNaCa_2Al_2F_{12}$.

The formation of quaternary fluoride upon melt quenching in air seems to be a specific process favored by certain properties of the melt. It can be assumed that the cause is lithium ions, which are associated in a certain way with $[AlF_6]^{3-}$ anions already in the melt. This is supported by the data that all known lithium-containing fluoroaluminates contain individual isolated $[AlF_6]^{3-}$ anions in their structure. The factor of increased mobility of lithium cations in comparison with other particles is also important. Mobility ensures fast orientation of lithium with respect to anions. Thus, due to interactions between ions in the melt, the number of different particles required to build the structure is reduced.

## (2) Solid solutions in the $Na_3AlF_6 – K_2NaAlF_6$ system with the addition of LiF

A feature of acidic electrolytes containing elpasolite after crystallization is the presence of cryolite. Above 500°C, a continuous region of solid solutions forms in the system, and below, the solid solution decomposes into cryolite and elpasolite. The crystal-chemical aspect of this phenomenon is that above 500°C the axis of the $[AlF_6]^{3-}$ octahedron has a vertical direction (Fig. 3a, c). The transition to the β-form occurs continuously. The resulting structure repeats the structure of elpasolite (Fig. 3b). The dimensions of the cation cavities are favorable for the isomorphic substitution of sodium for potassium, which explains the formation of a continuous region of solid solutions. The crystal structure of $LiNa_2AlF_6$ (Fig. 3d) repeats the structure of the low-temperature α-form of cryolite with a slight displacement of the second cationic layer, in which sodium is located. The similarity of the structures leads to the expectation of possible mixing of $LiNa_2AlF_6$ with the elpasolite structure at high temperatures. On X-ray diffraction patterns of elpasolite, the addition of LiF results in a small, regular shift of all lines to the far region with some change in intensity. The main phase is elpasolite. As the addition of LiF increases, small lines appear on the X-ray diffraction patterns, which are related to NaF. It is difficult to judge the presence of LiF, since the positions of LiF lines are overlapped by

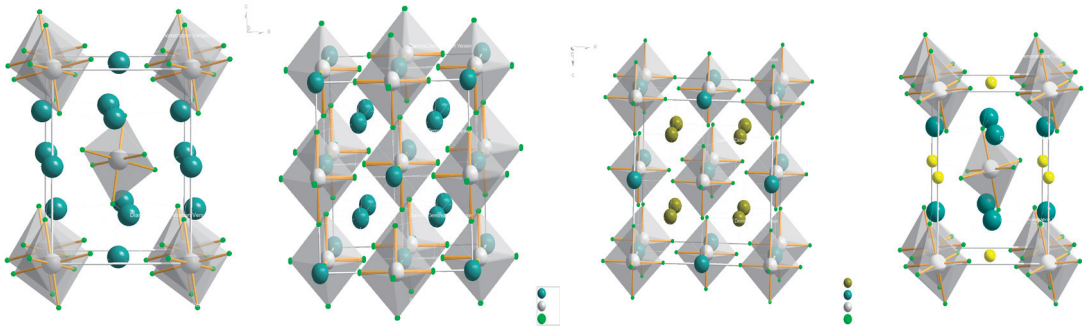



Figure 3 – Crystal structures: (a) - low-temperature form (alpha) $Na_3AlF_6$, (b) - high-temperature form (beta) $Na_3AlF_6$, (c) $K_2NaAlF_6$, (d) $LiNa_2AlF_6$.

**Таблица 2 – Lattice parameters of the main phase in samples of the $K_2NaAlF_6$+ LiF series (wt.%)**

| LiF, мас,% | Параметр решетки $K_2NaAlF_6$ a, Å |
|---|---|
| 0 | 8,1179 |
| 5 | 8,1057 |
| 10 | 8,0934 |
| 15 | 8,0841 |
| 20 | 8,0794 |
| 25 | 8,0779 |

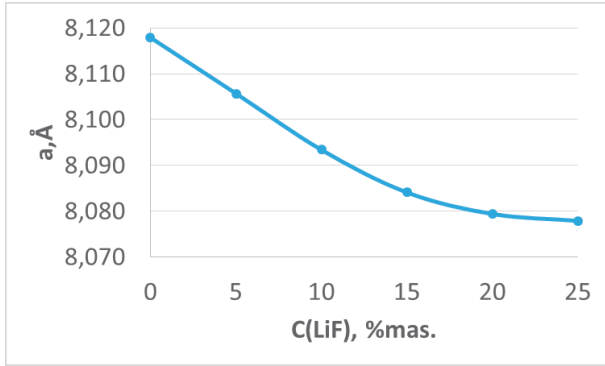



Figure 4 – Graph of the change in the lattice parameter of elpasolite with the concentration of the additive LiF

elpasolite lines. No new multicomponent phases appear. Table 2 and Fig. 4 show the refined lattice parameters of elpasolite. The lattice parameter decreases with increasing amount of lithium fluoride. Two zones can be distinguished on the graph. The first zone with a LiF content of up to 12-15 wt.% represents a linear decrease in the lattice parameter. The zone boundaries correspond to the complete replacement of sodium by lithium: $K_2NaAlF_6 \rightarrow K_2LiAlF_6$. The second zone has a flat shape and indicates the completion of the replacement process. It can be concluded that elpasolite interacts with LiF with the replacement of sodium by lithium. The depth of substitution corresponds to one sodium atom, i.e., no further substitution is observed.

At temperatures above 700°C and in the presence of KF or the elpasolite phase in the system, the process of dissolution or equalization of the KF concentration occurs according to the diffusion mechanism. Ultimately, a continuous region of solid solution appears in the system based on the elpasolite structure.

Thus, upon rapid cooling, β-cryolite transforms into α-cryolite, the solid solution decomposes into α-cryolite and a solid solution based on elpasolite with

an excess of sodium content of about 2%. When LiF is added, sodium is gradually replaced by lithium, ultimately forming $K_2LiAlF_6$ with a lattice parameter a=8.0779 Å. LiF dissolution in the $Na_3AlF_6$ cryolite structure has not been found.

### (3) Interaction of chiolite with LiF

Chiolite is the main component of acidic electrolytes. Chiolite is active in relation to the "basic" additives of the LiF type added into the electrolyte. Two variants of the interaction of chiolite with LiF can be suggested. The first is the formation of a solid solution based on chiolite. The second is the interaction with LiF and the formation of new phases. The formation of a solid solution based on chiolite was observed when a part of sodium was replaced by potassium [18, 19]. Refinement of the crystal structure from X-ray powder diffraction data showed that the replacement of sodium by potassium occured only in the 2-fold position of sodium by ~40%. The limiting dissolution did not exceed 5% (wt.) KF. The solid solution was stable in the range from melting temperature to room temperature.

For clarification the nature of the interaction, a series of syntheses of samples with different contents of chiolite and LiF was carried out. Samples of the series with an increasing amount of LiF has shown that chiolite does not form solid solutions. The interaction reaction already at a small amount of LiF leads to the formation of the $LiNa_2AlF_6$ phase. "Unreacted" chiolite retains lattice parameters. With an increase in the amount of LiF, along with $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ crystallizes. When the amount of LiF is more than 20% (wt.), $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ and traces of $Li_3AlF_6$ are observed in the reaction products.

## Conclusion

As a result of the performed studies, a new phase of the $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ composition was isolated, which could be present as an impurity in the samples of the cooled electrolyte. The compound was synthesized from a stoichiometric mixture of elemental fluorides after melting and quenching the melt in air. The structure of the substance was solved by powder X-ray diffraction. A characteristic structural detail was the presence of isolated $[AlF_6]^{3-}$ anions. The doping method excluded the formation of noticeable areas of solid solutions. Using high-temperature X-ray diffraction, it was found that the $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ phase was stable when heated to 600°C, followed by fragmentary decomposition. The established facts allowed us to characterize $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ as a metastable phase formed upon rapid cooling of the melt. Crystallization of quaternary fluoride confirmed the existence of strongly acidic electrolytes of $[AlF_6]^{3-}$ anions in the melt. The presence of $[AlF_6]^{3-}$ anions in melts explained the ability of acid electrolytes to dissolve alumina. Lithium ions contributed to the stabilization of $[AlF_6]^{3-}$ anions in the melt.

In potassium-containing electrolytes, the crystallization of $K_2NaAlF_6$ in the presence of LiF ended with the formation of a solid solution of the composition $K_2Na_{1-x}Li_xAlF_6$. The boundaries of the solid solution region allowed complete replacement of sodium by lithium. Potassium was not substituted. Chiolite $Na_5Al_3F_{14}$ during crystallization did not form solid solutions with LiF. From acidic melts (CR<2.3) in the presence of LiF, $LiNa_2AlF_6$ initially crystallized. At a high concentration of LiF, along with $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ and $Li_3AlF_6$ also crystallized.

## References


1 Grjotheim, K.; Kvande, H. Introduction to Aluminium Electrolysis - Understanding the Hall-Héroult Process. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 1993.
2 Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Hérout Process. 3nd Edition. Aluminum-Verlag: Dusseldorf, 2001.
3 Craig, D. F.; Brown, J. J. Phase equilibria in the System $CaF_2$-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$ and Part of the System $CaF_2$-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$-$Al_2O_3$. J. Amer. Ceram. Soc. 1980, 63, 254 – 261.
4 Chrenkova, M.; Danek, V.; Silny, A. Solid solutions in the system $Na_3AlF_6$-$CaF_2$. In Ninth International Symposium on Light Metals Production, NTNU Trondheim Norway, Thonstad, J., Ed. NTNU Trondheim Norway, 1997.
5 Mashovets, V. P.; Petrov V. I. Phase diagrams of the $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$-$Al_2O_3$ system. J. Applied chemistry. 1957, 30 (11), 1695 – 1698. (in Russian).
6 Rolin, M.; Muhlethaler, R. Study of the system $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$ and dissolution $Al_2O_3$ in it Bull .Soc. Chim. Fr., 1964, 10, 2593 – 2599.
7 Garton, G.; Wanklyn, B. M. Reinvestigation of the System $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$ J. Amer. Ceram. Soc. 1967, 50 (8), 395 – 399.
8 Kirik, S. D.; Zaitseva, Yu. N.; Yakimov, I. S.; Golovnev, N. N. $LiNa_2AlF_6$: a powder structure solution. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 2002, 58, i159 – i160.
9 Ross, K. C.; Mitchell, R. H.; Chakhmouradian, A. R. The crystal structure of synthetic simmonsite, $Na_2$ Li Al $F_6$, J. Solid State Chem. 2003, 172, 95 – 101.
10 Viebahn, W. Untersuchungen an quaternaeren Fluoriden Li MeII MeIII $F_6$ Die Struktur von Li Ca Al F6. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1971, 386, 335-339.
11 Burns, J. H.; Tennissen, A. C.; Brunton, G. D. The crystal structure of alpha-$Li_3$ Al $F_6$. Acta Crystallogr. B. 1968, 24, 225 – 230.
12 Holm, J. L.; Holm, B. J., Phase Investigations in the system $Na_3AlF_6$-$Li_3AlF_6$. Acta Chem. Scand. 1970, 24, 2535-2546.
13 Holm, J. L.; Holm, B. J. The Lattice Energy and Thermochemical Properties of the Compound NaAlF4, Sodium Tetraftoraluminate. Acta Chem. Scand. 1973, 27, 1410 – 1416.
14 Baylor, R. Jr.; Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr. Subsolidus Equilibria in the System LiF-$AlF_3$-$Na_3AlF_6$. J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57, No. 11, 470 – 471.
15 Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr., Phase equilibria in the system Na3A1F6-Li3A1F6. J. Am. Ceram. Soc. 1975, 58, 257.
16 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Veretinskyy, V. N. New data on ternary diagrams of systems NaF-$AlF_3$-$CaF_2$ и NaF-$AlF_3$-$MgF_2$. Tsvetnye Metally. 1985, 8, 66 – 71. (in Russian).
17 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Baranova, L. S.; Klyuchnikova, E. F.; Veretinskyy, V. N. On the diagram of the LiF-$AlF_3$ system. Collection of scientific papers. Improving the efficiency of electrical aluminum production. Leningrad. 1985, 17 - 21. (in Russian).
18 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF3 system. Journal of Solid State Chemistry 2017, 252, 1-7.
19 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., System NaF-KF-AlF3: Solid Solutions Based on the Chiolite Structure. Journal of Siberian Federal University-Chemistry 2017, 10 (2), 165-174.Tabereaux, A. T.; Alcorn, T. A.;
20 Auguste, F.; Mediaas, H.; Tkatcheva, O.; Ostvold, T.; Gilbert B. The dissociation of fluoroaluminates in FLiNaK and CsF-KF molten mixtures: a Raman spectroscopic and solubility study. Inorg. Chem. 2003, 42 (20), 6338-6344.
21 Kryukovsky, V.; Frolov, A.; Tkacheva, O.; Redkin, A.; Zaikov, Yu.; Khokhlov, V.; Apisarov, A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light metals. 2006, 2, 409 – 413.
22 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; MolchanovaN. G. Electrical conductivity of cryolite-alumina melts with additions of LiF and KF. Melts.2006, 4, 45 - 50.(inRussian).
23 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Oparina, N. L. Physico-chemical properties of molten systems $Li_3AlF_6$-$Na_3AlF_6$-$K_3AlF_6$-$MgF_2$-$CaF_2$ with different contents of $K_3AlF_6$. Melts. 2006, 6, 36 – 40. (in Russian).
24 Kirik, S.D.; Kulikova, N.N.; Yakimov, I.S.; Klueva, T.I.; Baranov, I.A.; Buzunov, V.Y.; Goloschapov, V. G. Industrial Application of XRD Approach for Electrolyte Control in Domestic Aluminum Production. Tsvetnye Metally.1996, 9, 75 – 77 (inRussian).
25 Feret, F. R. Characterization of Bath Electrolyte by X-ray Fluorescence. Light Met. 1988, 697 – 702.
26 Feret, F. R. Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method. Light Met. 2008, 343 – 346.
27 Bezrukova, O. E.; Kirik, S. D.; Ruzhnikov, S, G.; Yakimov, I. S.; Dubinin, P. S.; An accurate determination of cryolite ratio in industrial aluminum baths by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019, 152, 52 – 58.
28 Solovyov, L. A.; Kirik, S. D. Application of a Simulated Annealing Approach in Powder Crystal Structure Analysis. Mater. Sci. Forum. 1993, 195 – 200.
29 Favre-Nicolin, V.; Cerný, R. J. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. J. Appl. Cryst. 2002, 35, 734–743.
30 Retviеld, H.M. The Profile refinement method for nuclear and magnetic structure. J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65 – 71.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.180-189

УДК 669.71.002.68

# ПЕРЕРАБОТКА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА

***Куликов Б.П.[1], Васюнина Н.В.[1], Дубова И.В.[1], Баланев Р.О.[1], Сысоева Я.С.[1], Иванова И.К.[1]***

[1]ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

nvvasyunina@yandex.ru

В работе проведена оценка способа переработки мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства каустификацией известковым молоком с получением продукта, содержащего синтетический флюорит, используемого в качестве минерализатора для приготовления клинкерного цемента. Дана краткая характеристика принципиальной аппаратурно-технологической схемы каустификации отходов и промпродуктов с получением синтетического флюорита. Определено влияние режимных параметров (температуры, времени процесса, разведения) на полноту каустификации сырья. Выход флюорита достигает 220 кг на тонну подаваемого сырья. Высокая щелочность раствора позволяет выделять из него гидроксид натрия и использовать его по окончании каустификации в качестве газоочистного раствора. Остаточная концентрация натрия в продукте не превышает 1,0 %.

Масштабы техногенного воздействия алюминиевых заводов на окружающую среду определяются спецификой производства алюминия в России, а именно продолжающейся на сегодняшний день эксплуатацией электролизеров с самообжигающимися анодами или анодами Содерберга. Технология Содерберга характеризуется повышенными выбросами токсичных соединений и образованием большого количества твердых и жидких отходов производства. Складирование этих отходов осуществляется на шламовых полях алюминиевых заводов, где на сегодняшний день накоплено более 3,5 млн. тонн отходов. По своему составу фторуглеродсодержащие отходы представлены, в основном, углеродом, криолитом, хиолитом, сульфатом натрия, фторидами кальция и магния, оксидом алюминия и смолистыми веществами [1].

Фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства являются потенциально перспективным сырьем для использования в черной металлургии, цементной и глиноземной промышленности [2-4].

Для цементного производства фтоуглеродсодержащие отходы и промпродукты интересны с точки зрения замены природного минерализатора на основе флюорита и выгорающей добавки. Использование фторсодержащих добавок - минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства. Добавки минерализаторов в сырьевой шлам увеличивают реакционную спо-

собность сырьевых компонентов на всех стадиях обжига, повышают производительность вращающихся печей на 3 – 5 %, снижают до 3 % удельный расход топлива на обжиг клинкера, улучшают работу печей за счет стабилизации обмазки, повышают качество клинкера и цемента [5-7].

Одним из сдерживающих факторов по широкому применению минерализаторов является удаленность источников природного флюорита от потенциальных потребителей, поскольку основные месторождения флюоритовой руды расположены в Сибирском и Дальневосточном регионах, а также в Монголии. Значительная транспортная составляющая в стоимости плавикового шпата для цементных заводов, расположенных на Урале и в Европейской части России, «сводит на нет» преимущества от использования минерализаторов. Альтернативой природным фтористым минерализаторам являются дешевые техногенные продукты - фторуглеродсодержащие отходы и промпродукты алюминиевого производства [6].

Ограничением использования отходов с алюминиевых заводов в цементной промышленности является высокое содержание в отходах натрия (от 3 до 12 % вес.). Повышенная концентрация натрия в отходах приводит к увеличению его содержания в клинкере, в среднем на ~0,10 %, что в большинстве случаев недопустимо по причине высокого содержания щелочей в основном цементном сырье. В качестве выхода из сложившейся ситуации разработана технология выведения натрия из отходов в раствор каустической щелочи с конверсией фторалюминатов натрия в синтетический флюорит [8]. Это обеспечивается каустификацией отходов известковым молоком. Разработанная технология каустификации фтористых солей создает условия для масштабной переработки отходов алюминиевых заводов в производстве цемента. При этом твердые продукты каустификации выполняют комплексную функцию: минерализатора и выгорающей добавки.

Каустификации отходов алюминиевого производства заключается в их отработке известковым молоком. При этом фторалюминаты натрия (криолит и хиолит) переходят в химически активный синтетический флюорит $CaF_2$, а натрий - в раствор каустической щелочи:

$$Na_3AlF_6 + 3Ca(OH)_2 = 3NaOH\ (р\text{-}р)\cdot + \\ +Al(OH)_3\downarrow + 3CaF_2\downarrow \qquad (1)$$

$$Na_5Al_3F_{14} + 7Ca(OH)_2 = 5NaOH\ (р\text{-}р)\cdot + \\ +3Al(OH)_3\downarrow + 7CaF_2\downarrow \qquad (2)$$

Таким образом решаются две задачи: во-первых, их отходов алюминиевого производства выводится натрий, во-вторых, фторалюминаты натрия конвертируются в привычный для цементников флюорит $CaF_2$. Твердый продукт каустификации отходов алюминиевого производства содержит графитированный углерод, синтетический флюорит, гидроокись и окись алюминия. Остаточная концентрация натрия в продукте не превышает 1,0 %.

Целью работы - получение минерализатора для обжига портландцементного клинкера каустификацией известковым молоком фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства. Определение некоторых технологических параметров (Ж : Т, гранулометрического состава минерализатора; оптимальную дозировку активной извести $Ca(OH)_2$ для каустфикации.

## Материалы и методы

Для получения минерализатора на основе синтетического флюорита использовали основные виды фторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства. К отходам относятся пыль электрофильтров (ПЭФ), шлам газоочистки (ШГО), хвосты флотации угольной пены (ХФУП), к промпродуктам - электролитная угольная пена (УП). Наиболее полно состав и свойства фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства описаны в монографии [1].

### Фазовый анализ материала

Для фазовой идентификации рентгенограммы регистрировались с использованием рентгенофазового (РФА) и рентгеносректорального (РСА) анализов на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu, с использованием излучения CuK. Для более точной идентификации фаз применяется информационно-поисковая система (RetrieveQQPA) [9, 10]. Съемка спектров образцов для РСА осуществлялась на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu XRF-1800 (с Rh-анодом).

### Методика каустификации

Каустификация проходила в лабораторных условиях. Для проведения испытаний использовалась гашеная известь с первоначальным содержанием карбоната кальция в количестве 30,8 % масс., суммарное содержание оксидов кремния и магния составило 3,5 % масс. Перед проведением испытаний известь прокаливали в течение часа при температуре 1000 °С прокаленную партию извести хранили в эксикаторе.

В ячейке из термостойкого стекла объемом 1 дм$^3$ подготавливалось по заданному соотношению Ж:Т известковое молоко, ячейка помещалась в водяную баню для поддержания заданной температуры во время процесса. По установлению заданной температуры в ячейку с известковым молоком засыпалась предварительно высушенная при 120 °С навеска ХФУП с содержанием фтора 11,10 %. Температура процесса регулировалась с точностью ±2°С. В ячейку устанавливалась лопастная мешалка, скорость вращения которой составляла 270 об/мин, после этого ячейка плотно закрывалась крышкой. После каустификации в течение заданного времени пульпа фильтровалась через фильтр «синяя» лента на вакуумной линии. Фильтрат анализировался на содержание общей, карбонатной и каустической щелочи титриметрическим методом анализа (ГОСТ31957), определялся объем фильтрата после эксперимента. Кек высушивался до по-

**Таблица 1 – Фазовый состав отходов и промпродуктов алюминиевого производства**

| | $Na_3AlF_6$ | $Na_5Al_3F_{14}$ | $K_2NaAlF_6$ | $Al_2O_3$ | $Na_2SO_4$ | C | $CaF_2$ | $AlF_30,5H_2O$ | Прочие |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ШГО | 58,3 | 0,67 | 3,80 | 3,48 | 4,06 | 25,7 | 0,29 | - | 3,70 |
| ПЭФ | 17,1 | 14,77 | - | 7,79 | - | 50,8 | 0,85 | 7,46 | 1,23 |
| ХФУП | 15,87 | 3,47 | 0,60 | 1,25 | - | 74,2 | 0,21 | - | 4,40 |
| УП | 47,4 | 12,7 | 3,73 | 9,54 | - | 24,3 | 2,18 | - | 0,15 |

Примечание. Прочие представлены следующими соединениями: $NaAl_{11}O_{17}$, $Al_{мет.}$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $AlF_3{\cdot}3H_2O$, $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$.

стоянной массы при температуре 120°С, высушенный продукт взвешивали и отдавали на анализ РФА.

## Результаты и обсуждения

Фазовый состав фторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов (ПЭФ, ШГО, ХФУП и УП), используемых в экспериментах, приведен в таблице 1 .

Криолит и хиолит вступает во взаимодействие с находящейся в растворе известью по реакциям 1 и 2. По мере расходования растворенной $Ca(OH)_2$ в раствор переходят новые порции извести и вступают во взаимодействие с фторалюминатами натрия. Таким образом, каустификация фторидов протекает через постепенное растворение твердого $Ca(OH)_2$ и перехода в продукты реакции: CaF2, $Al(OH)_3$, и NaOH.

Содержащийся в отходах и промпродуктах углерод при обработке известью не претерпевает изменений и транзитом переходит в твердый продукт (минерализатор). В связи с этим, получаемый минерализатор содержит синтетический флюорит и углерод. В качестве примесей в продукте присутствуют оксид и гидроксид алюминия. Также в продукте может присутствовать избыток известьсодержащего реагента. Натрий из криолита и хиолита переходит в раствор в виде каустической соды NaOH, в которой частично растворяется гидроокись алюминия с образованием алюмината натрия.

Условия обработки и краткая характеристика полученных твердых и жидких продуктов каустификации приведены в таблице 2.

Усредненный молекулярный состав продуктов каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства приведен в таблице 3.

Максимальное содержание синтетического флюорита содержит продукт каустификации угольной пены – 60,5 %, минимальное - продукт каустификации хвостов флотации – 20,7 %. Все твердые продукты практически не содержат натрий, который переходит в раствор в виде каустической соды. Минимальное содержание натрия в твердых продуктах каустификации снимает ограничения по использованию синтетического флюо-

**Таблица 2 – Характеристика исходных реагентов, условий и продуктов каустификации**

| Отходы и ПП | Вес отхода и ПП | CaO, г | Вес $H_2O$, г | Температура, °С | Время перемеш., мин. | Твердый продукт | | Фильтрат | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Вес кека, г | Вес. сухого прод., г | pH | $Na_2O$ общее, г/дм³ | $Na_2O$ каустич., г/дм³ |
| ШГО | 50,00 | 24,43 | 600 | 40 | 60 | 168,64 | 55,69 | 13,15 | 18,6 | 12,09 |
| ПЭФ | 50,00 | 20,69 | 501 | 50 | 30 | 139,0 | 72,6 | 12,10 | 4,75 | 1,27 |
| ХФУП | 50,00 | 9,04 | 247 | 50 | 15 | 98,2 | 55,49 | 13,05 | 15,4 | 10,39 |
| УП | 50,00 | 26,06 | 600 | 80 | 30 | 110,61 | 61,98 | 13,23 | 20,15 | 14,16 |

Примечание. Частота вращения мешалки во всех экспериментах 270 об/мин.

**Таблица 3 – Состав твердых продуктов каустификации**

| Отходы и ПП | $CaF_2$ | C | $Ca(OH)_2$ | $Al_2O_3$ | $Al(OH)_3$ | $3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ | Прочие |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ШГО | 47,9±2,6 | 32,2±3,6 | 2,06±0,5 | 10,3±1,2 | - | 2,58±0,4 | 4,96 |
| ПЭФ | 33,4±2,1 | 44,4±3,1 | 1,24±0,4 | 10,7±1,5 | 7,13±1,4 | 1,3±0,35 | 1,83 |
| ХФУП | 20,7±1,6 | 70,1±4,2 | 1,20±0,4 | 3,43±0,6 | 0,98±0,3 | 2,51±0,5 | 1,08 |
| УП | 60,5±3,4 | 22,3±2,3 | 1,22±0,3 | 9,3±1,8 | 2,75±0,6 | 3,27±1,1 | 0,66 |

рита при обжиге клинкера, как дополнительного источника щелочей.

Для промышленной каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства достаточно простой аппаратурно-технологической схемы. Причем схема может быть реализована в непрерывном и периодическом режимах работы. Примерный состав основного оборудования аппаратурной схемы включает:

- мешалку для приготовления известкового молока;
- буферную емкость-мешалку для накопления и дозирования суспензии отходов и промпродуктов алюминиевого производства;
- насосы и растворопроводы для подачи известкового молока и суспензии отходов в реактор;
- реактор непрерывного или периодического действия с обогревом «глухим» или «острым» паром;
- радиальный отстойник-сгуститель для отделения основной части раствора каустической соды от сгущенного твердого продукта каустификации;
- барабанный или ленточный вакуум-фильтр;
- барабанную сушилку;
- ковшовый элеватор;
- бункер готовой продукции.

Аппаратурная схема обвязана трубопроводами и насосами для перекачки суспензий.

При промышленной каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства необходимо учитывать несколько технологических моментов, а именно, выбор оптимального отношения Ж : Т; гранулометрический состав твердых продуктов, определяющий содержание щелочного раствора в кеке; наличие алюмината натрия в растворе каустической соды.

Чем больше содержание фтора в отходах и промпродуктах, тем больше должно быть отношение Ж : Т в реакционной смеси, чтобы не допустить чрезмерного повышения концентрации NaOH в растворе и замедления скорости взаимодействия реагентов. Экспериментальным путем установлена зависимость оптимального отношения Ж : Т в реакционной смеси:

$$Ж : Т = [1+(М.О.-2,4):4,8] \times [-0,0028 \times F^2 + 0,3074 \times F + 0,2229] \quad (3),$$

где Ж : Т – весовое отношение жидкого к твердому, Т = 1;

М.О. – молярное отношение $NaF : AlF_3$ в отходах;

F – концентрация фтора в отходах, % вес.

Зависимость (3) устанавливает начальное отношение Ж : Т в реакционной

**Таблица 4 – Гранулометрический состав твердых продуктов, полученных каустификацией ШГО, ПЭФ и ХФУП**

| x [μm] | ШГО | ПЭФ | ХФУП |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 0,00 | 0,01 | 0,32 |
| 0,20 | 0,00 | 0,49 | 1,84 |
| 0,30 | 0,26 | 1,20 | 2,27 |
| 0,50 | 1,92 | 1,97 | 2,66 |
| 0,70 | 3,70 | 2,82 | 3,78 |
| 1,00 | 6,23 | 4,85 | 6,30 |
| 1,50 | 10,79 | 8,82 | 10,49 |
| 2,00 | 15,34 | 12,66 | 14,36 |
| 3,00 | 24,02 | 20,28 | 21,90 |
| 5,00 | 38,89 | 32,73 | 32,02 |
| 7,00 | 49,03 | 40,59 | 36,80 |
| 10,00 | 67,55 | 56,46 | 47,71 |
| 20,00 | 99,88 | 99,04 | 75,73 |
| 30,00 | 100,00 | 100,00 | 76,20 |
| 40,00 | 100,00 | 100,00 | 76,20 |
| 50,00 | 100,00 | 100,00 | 76,20 |
| 60,00 | 100,00 | 100,00 | 76,21 |
| 70,00 | 100,00 | 100,00 | 76,61 |
| 80,00 | 100,00 | 100,00 | 78,17 |
| 90,00 | 100,00 | 100,00 | 81,02 |
| 100,00 | 100,00 | 100,00 | 84,78 |
| 150,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

смеси. За твердое в реакционной смеси принимают суммарный вес отходов и стехиометрический, на образование $CaF_2$ вес $Ca(OH)_2$, без учета избытка $Ca(OH)_2$ и веса примесей в извести.

Гранулометрический состав твердых продуктов, полученных каустификацией ШГО, ПЭФ и ХФУП приведен в таблице 4.

Из приведенных данных следует, что средняя крупность продукта, полученного каустификацией ШГО составляет 7,19 мкм, каустификацией ПЭФ – 8,96 мкм. Гранулометрический состав твердого продукта из ХФУП представлен, в основном, двумя фракциями. Мелкая фракция продукта, в состав которой входит синтетический флюорит, имеет среднюю крупность частиц 10,48 мкм. Крупная фракция – это преимущественно частицы углерода и оксида алюминия, полученные при измельчении угольной пены. Мелкий гранулометрический состав твердых продуктов каустификации

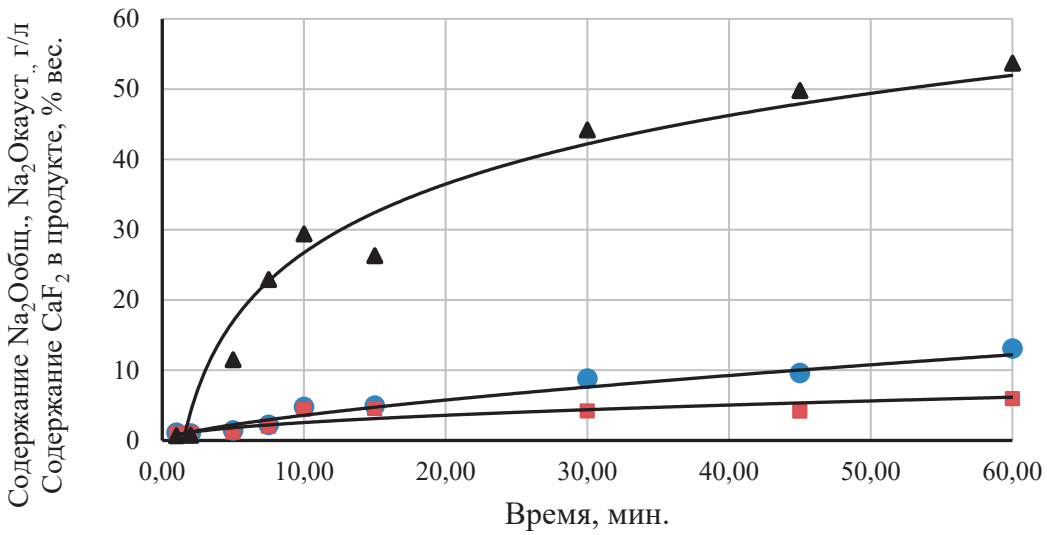



Рисунок 2 – Изменение концентраций $CaF_2$ ( ▲ ), $Na_2O_{общ.}$( ● ) и $Na_2O_{кауст.}$( ■ ) при каустификации криолита.

вызовет затруднения при фильтрации и повышенный расход энергоносителей при сушке, а также загрязнит синтетический флюорит соединениями натрия. Поэтому необходим поиск решений по укрупнению гранулометрического состава продуктов каустификации.

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что часть $Na_2O$ в растворе связано с $Al_2O_3$ в алюминат натрия $NaAlO_2$. На рисунке 1 показано изменение концентраций $CaF_2$ в твердом продукте, $Na_2O_{общ.}$ и $Na_2O_{кауст.}$ в растворе при обработке криолита ($Na_3AlF_6$) известковым молоком.

Присутствие $NaAlO_2$ в растворе ограничивает его использование на «мокрой» газоочистке алюминиевых заводов. Абсорбция электролизных газов, содержащих фтористый водород, смесью каустического и алюминатного растворов приведет к кристаллизации криолита в установках «мокрой» газоочистки (реакция 4).

$$6HF + NaAlO_2 + 2NaOH = \\ = Na_3AlF_6\downarrow + 4H_2O \qquad (4)$$

Следствием этого будут потери фтористых солей со шламами газоочистки и зарастание растворопроводов осадками криолита. Чтобы исключить образование алюминатного раствора предложено вводить в реакционную смесь дополнительное количество (избыток) извести. Избыток извести связывает образующийся гидроксид алюминия в нерастворимое соединение катоит $3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3$:

$$2Al(OH) + 3Ca(OH)_2 = \\ = 3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3\downarrow \qquad (5)$$

В результате получаем раствор каустической щелочи без алюмината натрия. При этом твердые продукты каустификации обогащаются гидроксидами кальция и алюминия. Получена эмпирическая зависимость оптимальной дозировки активной извести $Ca(OH)_2$ для обработки натрийфторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов электролитического производства алюминия:

$$Ca(OH)_2=(1\pm0{,}02)\times[1{,}95\times F+4{,}11\times Al], \qquad (6)$$

где $Ca(OH)_2$ - количество активной извести (% вес.), добавляемой к 100 % отходов и промпродуктов; F – концентрация фтора в отходах и промпродуктах, связанного в NaF и $AlF_3$, % вес.; Al - концентрация алюминия в отходах и промпродуктах, связанного в $AlF_3$, % вес.; (1±0,02) – доверительный интервал, в который с надежностью 95 % укладываются результаты экспериментов.

## Выводы

В работе получен минерализатор для обжига портландцементного клинкера каустификацией известковым молоком фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

Определены технологические параметры, такие как, выбор оптимального отношения Ж : Т; требуемых гранулометрический состав минерализатора; наличие алюмината натрия в растворе каустической соды; оптимальная дозировки активной извести $Ca(OH)_2$ для каустфикации натрийфторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов электролитического производства алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания на научные исследования ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

## Список литературы

1 Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. // Изд. ООО «Классик центр». Красноярск. - 2004. – 480 с.
2 Пономарева О.С. Диверсификация производства: использование отходов производства вторичного алюминия в доменной печи при выплавке глиноземистых шлаков / Молодой ученый. — 2016. — № 14 (118). — С. 163-166.
3 Куликов Б. П. и др. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов //Цемент и его применение. – 2010. – №. 2. – С. 102-105.
4 Раджабов, Ш.Х., Комплексная переработка фторглинозѐмсодержащих отходов производства алюминия./ Ш.Х. Раджабов, И.С. Шоев, Н.П. Мухамедиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Х.А. Мирпочаев, Х. Сафиев // ДАН РТ–Душанбе.-2014. –Т.57, № 1.-С.51-56.
5 Ситько М.К., Стародубенко М.Г. Исследование влияния минерализаторов на обжиг портландцементного клинкера. Труды БГТУ, 2016, № 3, с. 106-110.
6 Sonia B., Islem L., Adel M., Mohamed E. M., André N. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker // Cement and Concrete Research. 2018. 105. Pp. 72–80. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.01.00.
7 Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Васина Ю.А. Эффективность использования техногенного продукта электролитического производства алюминия в качестве минерализатора при обжиге портландцементного клинкера. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, Том.7, № 5, 2022 г.
8 Патент № 2624570 C Российская Федерация, МПК C22B 7/00, C01F 11/22. Способ переработки натрийфторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия : № 2016134488 : заявл. 23.08.2016 : опубл. 04.07.2017 / Б. П. Куликов ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Безотходные и малоотходные технологии" (ООО "БМТ"). – EDN LXZPEI.
9 Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis S. Yakimov, P. S. Dubinin, A. N. Zaloga, O. E. Piksina ,Ya. I. Yakimov Journal of Structural Chemistry volume 52, pages319–325 (2011) ( DOI: 10.1134/S0022476611020119 )] и база данных PDFICDD [3 The Powder Diffraction File: a quality materials charcterization database. Powder Diffraction , Volume 34 , Issue 4 , December 2019 , pp. 352 - 360(DOI: https://doi.org/10.1017/S0885715619000812).
10 The Powder Diffraction File: a quality materials charcterization database. Powder Diffraction , Volume 34 , Issue 4 , December 2019 , pp. 352 - 360(DOI: https://doi.org/10.1017/S0885715619000812)

UDK 669.71.002.68

# PROCESSING OF FINE WASTES FROM ALUMINUM PRODUCTION TO OBTAIN A FLUORITE-CONTAINING PRODUCT

*Kulikov B.P.[1], Vasyunina N.V.[1], Dubova I.V.[1], Balanev R.O.[1], Sysoeva Y.S.[1], Ivanova I.K.[1]*
[1]Siberian Federal University

Fluorocarbon-containing wastes from aluminum production are a potentially promising raw material for use in ferrous metallurgy, cement and alumina industries.

The paper evaluates a method for processing finely dispersed fluorocarbon-containing wastes and middlings of aluminum production by caustification with lime milk to obtain a product containing synthetic fluorite used as a mineralizer for the preparation of clinker cement.

The limitation of the use of waste from aluminum plants in the cement industry is the high content of sodium in the waste (from 3 to 12% by weight). Removal of sodium from waste into a solution of caustic alkali with the conversion of sodium fluoroaluminates into synthetic fluorite is provided by causticization of waste with milk of lime.

Sodium fluoroaluminates (cryolite and chiolite) are converted into reactive synthetic fluorite $CaF_2$, and sodium into a solution of caustic alkali:

$$Na_3AlF_6 + 3Ca(OH)_2 = 3NaOH\ (solution) + Al(OH)_3 + 3CaF_2$$

$$Na_5Al_3F_{14} + 7Ca(OH)_2 = 5NaOH\ (solution) + 3Al(OH)_3 + 7CaF_2$$

Thus, two problems are solved: firstly, sodium is removed from aluminum production waste, and secondly, sodium fluoroaluminates are converted into fluorite $CaF_2$, which is familiar to cement workers. The solid product of aluminum production waste causticization contains graphitized carbon, synthetic fluorite, hydroxide and aluminum oxide. The residual sodium concentration in the product does not exceed 1,0%.

To obtain a mineralizer based on synthetic fluorite, electrostatic precipitator dust, gas cleaning sludge, coal froth flotation tailings and electrolytic coal foam were used.

The phase composition of fluorocarbon-containing wastes and middlings (PEF, WGO, HFUP and UP) used in the experiments is shown in Table 1.

The maximum content of synthetic fluorite contains the product of caustification of coal foam - 60.5%, the minimum - the product of caustification of flotation tailings -20.7%. All solid products contain practically no sodium, which goes into solution in the form of caustic soda. The minimum sodium content in the solid products of causticization removes the restrictions on the use of synthetic fluorite in clinker firing as an additional source of alkali.

The granulometric composition of the mineralizer was determined.

A principal instrumental-technological scheme for caustification of wastes and middlings with the production of synthetic fluorite is proposed.

In the industrial caustification of wastes and middlings of aluminum production, it is necessary to take into account several technological issues, namely, the choice of

Table 1 – Phase composition of wastes and middlings of aluminum production

| | $Na_3AlF_6$ | $Na_5Al_3F_{14}$ | $K_2NaAlF_6$ | $Al_2O_3$ | $Na_2SO_4$ | C | $CaF_2$ | $AlF_30,5H_2O$ | Other |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| EPD | 58,3 | 0,67 | 3,80 | 3,48 | 4,06 | 25,7 | 0,29 | - | 3,70 |
| GPS | 17,1 | 14,77 | - | 7,79 | - | 50,8 | 0,85 | 7,46 | 1,23 |
| SCFFT | 15,87 | 3,47 | 0,60 | 1,25 | - | 74,2 | 0,21 | - | 4,40 |
| CF | 47,4 | 12,7 | 3,73 | 9,54 | - | 24,3 | 2,18 | - | 0,15 |

the optimal ratio L : T; granulometric composition of solid products, which determines the content of the alkaline solution in the cake; the presence of sodium aluminate in a solution of caustic soda.

Technological parameters are determined, such as the choice of the optimal ratio of liquid to solid (L : S); required particle size distribution of the mineralizer; the presence of sodium aluminate in a solution of caustic soda; optimal dosages of $Ca(OH)_2$ active lime for caustification of sodium fluorocarbon-containing wastes and middlings of aluminum electrolytic production.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.190-201

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИТА И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫДЕЛЕНИЕМ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

***Казанцев Я.В.,*** ***Шиманский А.Ф., Лосев В.Н., Буйко О.В., Еромасов Р.Г.,***
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
yakazanchev@yandex.ru

Редкие элементы, включая редкоземельные металлы, германий и галлий, широко используются в различных областях науки и техники. Германий и галлий применяются в полупроводниковой промышленности, РЗМ – в конструкционных материалах авиационного и космического назначение, а также в атомной энергетике. Стратегическим вопросом для отечественных производителей редкометалльного сырья является обеспеченность собственными сырьевыми источниками [1].

В настоящее время особый интерес представляют ранее неиспользовавшиеся, нетрадиционные сырьевые источники. К нетрадиционным источникам германия и редкоземельных металлов можно отнести лигниты, значительные запасы которых выявлены в среднем течении р. Енисей (район Нижнего Приангарья). По концентрации германия и РЗМ лигниты представляют собой уникальное природное сырье. Потенциальным сырьевым источником германия и галлия техногенного происхождения являются отходы алюминиевого производства в виде угольной пены (УП) и углеродного концентрата (УК) – продукта её утилизации, которые размещаются на шламовых полях, осложняя экологическую ситуацию вблизи предприятий.

Цель работы – исследование закономерностей процессов извлечения германия, галлия и РЗМ из нетрадиционного природного и техногенного углеродсодержащего сырья, – лигнита и углеродного концентрата, продукта утилизации угольной пены алюминиевого электролизёра.

Определён состав и физико-химические свойства лигнита. Установлено, что содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода в лигните составляет 68,4; 5,3; 0,7; 0,7 и 25,0 масс. %. соответственно. Из числа металлических компонентов присутствуют железо (0,7), алюминий (0,2). Содержание германия составляет 0,02 масс. % или 200 г/т. Особенностью лигнита является наличие РЗМ, в сумме 0,03 масс. % (300 г/т). Зольность лигнита изменяется в диапазоне от 3,6 до 6,3 масс. %, общая влага – от 28,0 до 47,0 масс. %, выход летучих равен 51,5 масс. %, теплота сгорания составляет 26,2 МДж/кг.

Высокое содержание углерода наряду с низкой зольность и значительным тепловым эффектом предопределяет переработку лигнита с выделением германия методом сжигания.

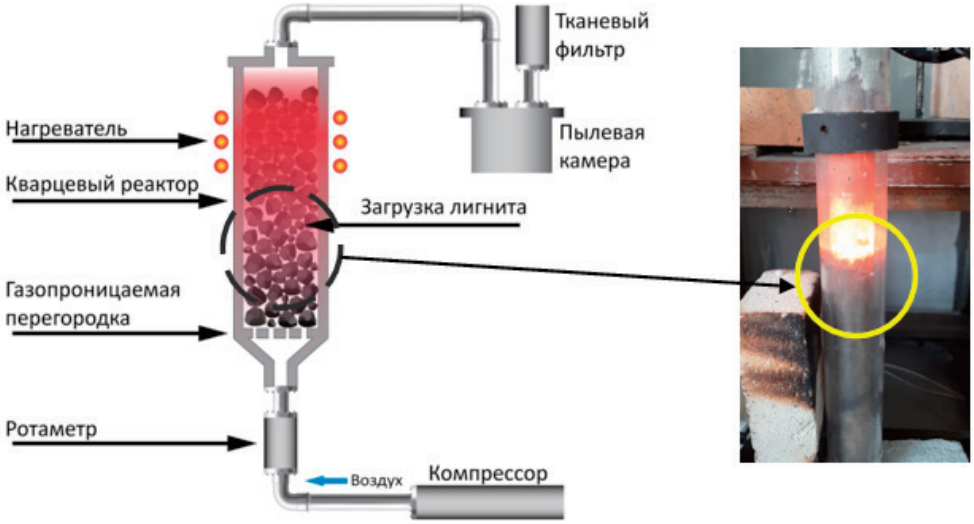



Рисунок 1 – Установка для сжигания природного и техногенного углеродсодержащего сырья

## Исследование процессов извлечения германия и РЗМ из лигнита

Сжигание лигнита проводили в кипящем слое при температуре 1150 °С с использованием вертикального кварцевого реактора диаметром 60 мм с газопроницаемой перегородкой в нижней части. Схема установки представлена на рисунке 1.

Перед сжиганием производили измельчение лигнита и просеивание через сита с целью выделения фракции с размером частиц от 3 до 5 мм. В реактор загружали исследуемую пробу массой 0,3 кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым воздухом со скоростью от 10 до 25 $м^3/(мин·м^2)$, зона горения перемещалась вниз до полного сгорания экспериментальной пробы. Возгоны осаждали в пылевой камере и улавливали в тканевом фильтре.

В основу методики сжигания лигнита с выделением германия в газовую фазу, а РЗМ – в зольный остаток положена термодинамическая модель процесса сжигания лигнита, представленная нами в работе [1]. Сущность её заключается в проведении процесса сжигания лигнита в режиме кипящего слоя в таких условиях (температура в зоне горения 1150–1200 °С и диапазоне парциальных давлений кислорода $P_{O_2}$ от $10^{-11}$ до $10^{-12}$ атм), при которых в реакционной зоне образуется преимущественно высоколетучий GeO, а на выходе из реакционной зоны при понижении температуры и возрастании парциального давления кислорода $P_{O_2}$ происходит доокисление GeO до $GeO_2$, который улавливается с получением концентрата, обогащенного Ge. При этом основная минеральная часть в составе сырья, включая РЗМ и галлий, остается в золе.

Максимальная степень извлечения германия в возгоны составляет 80 % при температуре 1150–1200 °С и расходом воздуха 20 ± 1 $м^3/(мин·м^2)$, при этом содержание германия в возгонах составляет 1,2 масс. %, в образцах в тканевом фильтре может достигать 2,1 масс. %. Возгоны являются первичным германиевым концентратом, пригодным для переработки на специализированных

предприятиях, например, на красноярском предприятии АО «Германий».

Вместе с тем, установлено, что не менее 85 % РЗМ от общего их количества в составе исходной пробы концентрируется в золе. Суммарное содержание РЗМ в золе от сжигания лигнита составляет 1,4 масс. %, преобладают элементы Ce (0,4), La (0,3) и Nd (0,3 масс. %).

В число основных компонентов золы входят (масс. %) кремний (до 26,0), алюминий (9,0), железо (6,0), кальций (5,0), калий (1,5), титан (1,3) и сера (до 0,8), остальное – кислород и примеси. Методом рентгеновского фазового анализа установлено наличие в золе следующих фаз: кварц и кристобалит $SiO_2$ (в сумме до 45,0 масс. %), муллит $Al_{4+2X}Si_{2-2X}O_{10-X}$ (~ 8,0 масс. %), сульфат кальция $CaSO_4$, микроклин $KAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, алюминат кальция ($mCaO{\cdot}nAl_2O_3$) и гематит $Fe_2O_3$, которые содержатся приблизительно в равном количестве – 5 масс. %, присутствуют также магнетит $Fe_3O_4$ (~1,0 масс. %) и рутил $TiO_2$ (~1,0 масс. %). Количества остаточного углерода и аморфной фазы составляют в среднем, 5 и 15 масс. %, соответственно.

Лигнит относится к природным нетрадиционным источникам германия и РЗМ. К нетрадиционным источникам галлия и германия можно отнести УП и продукт её переработки – УК. УП образуется в ходе процесса электролиза криолито-глинозёмного расплава, как следствие механической и электрохимической эрозии подины электролизера и анода, протекания реакций газификации углерода и диспропорционирования монооксида углерода, а также – взаимодействия оксидов углерода и расплава алюминия.

## Процессы извлечения германия и галлия из отходов алюминиевого производства

Наиболее ценным компонентом в составе УП является галлий. В настоящее время переработку угольной пены на предприятии АО «РУСАЛ Красноярск» осуществляют методом флотационного обогащения с разделением фторидной и углеродной составляющей, для более глубоко выделения фторидов проводят выщелачивание с образованием углеродного концентрата, при этом фториды возвращаются на электролиз. Углеродный концентрат, являющийся одним из самых масштабных отходов алюминиевого производства, ещё не нашёл промышленного применения как техногенное сырьё и складируется на шламовых полях.

В ходе выполнения работы впервые выявлено наличие германия и галлия в углеродном концентрате на уровне $0{,}5\times10^{-3}$ масс. % (5 г/т) и 0,04 масс. % (400 г/т), соответственно.

Установлено, что в УК, наряду с аморфным углеродом в количестве от 92,5 до 93,5 масс. %, содержатся фтор (0,4), кислород (1,3), алюминий (1,7) кальций (0,7), железо (0,9) и магний (0,1 масс. %), в форме корунда, шпинели $MgAl_2O_4$, флюорита $CaF_2$ и оксидов железа. Сера содержится в количестве до 1,9 масс. %. Вместе с тем, фазы, содержащие серу, в УК не обнаружены, возможно, что она входит в состав аморфной части. В небольших количествах присутствуют Na, K, Si, Ni. Помимо флюорита, другие фторсодержащие фазы, такие как, например, криолит и хиолит, входящие в состав электролита, в углеродном концентрате методом рентгеновского фазового анализа не обнаружены.

На основе комплексного исследования состава и характеристик УП и УК,

Table 1 – Average REM content in ash from lignite combustion

| Элемент | Ce | Dy | Er | Eu | Gd | Ho | La | Lu | Nd | Pr | Sc | Sm | Tb | Tm | Y | Yb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание, г/т | 3771 | 2650 | 268 | 118 | 459 | 70 | 2687 | 37 | 401 | 572 | 148 | 533 | 34 | 23 | 2277 | 255 |

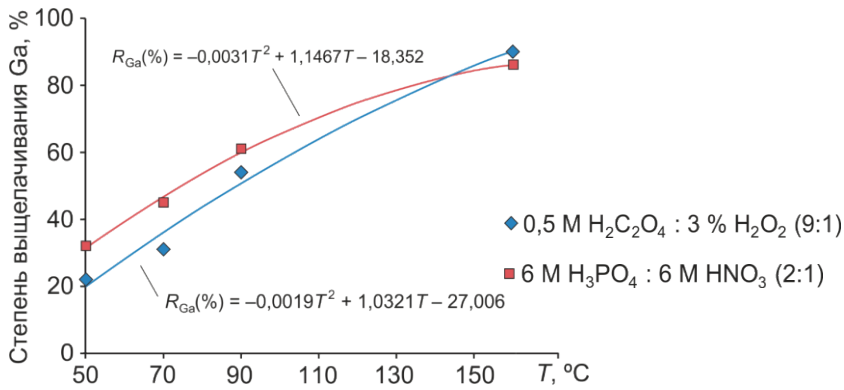



Рисунок 2 – Зависимость степени выщелачивания галлия в растворах 0,5 М $H_2C_2O_4$ + 3 % $H_2O_2$ и 6 М $H_3PO_4$ + 6 М $HNO_3$ (2:1) от температуры раствора (Т:Ж=1:20, время 2 ч)

форм нахождения в них галлия и германия предложен механизм накопления этих элементов в угольной пене и УК [2], впервые предложен способ сжигания УК, обеспечивающий получение возгонов, обогащённых германием, и золы – концентрата галлия. Сжигание УК проводили в той же установке, в которой сжигали лигнит, с учётом состава и физико-химических характеристик УК.

Установлено, что в процессе сжигания углеродного концентрата галлий накапливается в золе до 0,8 масс. %, а германий – в возгонах в количестве 0,015 масс. % (150 г/т). Количество продуктов сжигания не превышает 10 % от исходной массы УК, что позволяет минимум в 10 раз сократить его количество, как одного из самых масштабных отходов алюминиевого производства.

В составе золы преобладают алюминий (17,8), кальций (12,2), железо (12,1), сера (8,9) и кислород (40,9 масс. %), в количестве ~ 1,0 масс. % присутствуют натрий, никель и магний, в количестве менее 1,0 масс. % – Si, V, K.

Металлы в золе присутствуют, в основном, в окисленной форме, таким образом, в его составе преобладают оксидные фазы, представленные $Al_2O_3$ (23,3), $Fe_2O_3$ и $Fe_3O_4$ (суммарно – 13,7), фазами шпинельного типа $(Al_{0,120}Fe_{0,012}Mg_{0,860})(Al_{1,799}Fe_{0,067}Mg_{0,133})O_4$ и $(Fe_{0,847}Al_{0,153})(Al_{1,847}Fe_{0,153})O_4$ (суммарно – 11,9 масс. %). Определено также наличие сульфата кальция (36,2), интерметаллида $Ni_5Al_3$ (1,5), остаточного углерода (≤ 3,0 масс. %) и, что важно для нас, – оксида галлия в количестве 0,9 масс. %.

Для выделения германия, галлия и РЗМ из золы от сжигания лигнита и УК использовали выщелачивание.

## Выщелачивание германия, галлия и РЗМ из золы

Выщелачивание галлия из золы от сжигания углеродного концентрата проводили с использованием растворов кислот HCl, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $H_2C_2O_4$ и их смесей, в том числе в присутствии окислителей (например, $HNO_3$, $H_2O_2$), а также в щелочных растворах (NaOH) в интервале температур от 50 до 90 °С при соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 2 ч. Сплавление золы УК с гидроксидом натрия или гидрокарбонатом натрия производили при 900 °С с последующим выщелачиванием плава водой.

Определено, что степень извлечения галлия из золы снижается при повышении температуры сжигания УК от 750 °С до 900 °С и выше. Данный эффект может быть связан с образованием упорных шпинельных фаз, в которых наряду с алюминием может присутствовать галлий.

Максимальное значение степени извлечения галлия наблюдается при использовании смесей 6 М $H_3PO_4$ + 6 М $HNO_3$ (2 : 1) и 0,5 М $H_2C_2O_4$ + 3 % $H_2O_2$, при температуре 50 °С эта величина составляет 31 и 22 %, соответственно, увеличение температуры от 50 до 90 °С приводит к возрастанию степени извлечения галлия до 61 и 54 %, соответственно (рисунок 2).

Поскольку достижение более высоких температур при нормальных условиях невозможно, проведены исследования выщелачивания галлия в автоклавах при 160 °С. В условиях автоклавного выщелачивания при использовании смесей щавелевой кислоты с пероксидом водорода и фосфорной кислоты с азотной кислотой степень извлечение галлия составляет 90 и 86 %, соответственно (рисунок 2).

Проведение процесса сжигания УК при температуре 1100–1200 °С, при которой достигается практически количественное удаление германия в возгоны, приводит к получению золы, из которой выщелачивание галлия с использованием разнообразных агентов весьма проблематично. Поэтому для выделения галлия из золы от сжигания УК использован приём её сплавления с щелочными плавнями (гидроксидом или гидрокарбонатом натрия) и последующим растворением плава в воде, достигнуты степени извлечения галлия в раствор 90 % и 94 %, соответственно. Из щелочных растворов после растворения плава в воде галлий на 90 % выделен восстановлением на галламе алюминия.

Выщелачивание РЗМ проводили с применением растворов кислот HCl, $HNO_3$ и $H_2SO_4$ с концентрацией от 2 до 6 М в интервале температур от 20 до 90 °С, соотношение Т:Ж составляло 1:20, длительность процесса – от 2 до 6 ч. Закономерности выщелачивание РЗМ из золы лигнита аналогичны закономерностям выделения галлия. Повышение температуры сжигания лигнита от 550 до 1150 °С приводит к снижению степени извлечения РЗМ из золы, приблизительно на 8 %. Снижение степени извлечения может быть обусловлено образованием на основе алюмосиликатов стекловидной фазы в составе золы, содержание которой увеличивается при возрастании температуры сжигания.

Установлено, что максимальная степень извлечения РЗМ из золы, полученной в предлагаемых условиях сжигания лигнита при 1150 °С, достигает 90 % при использовании 4 М раствор HCl, времени выщелачивания 4 ч, температуре – 90 °С. В результате образуется раствор с

высоким содержанием РЗМ, пригодный для дальнейшего селективного извлечения РЗМ сорбентами.

## Выводы

Проведены исследования состава и физико-химических характеристик нетрадиционного природного и техногенного углеродсодержащего сырья, включая угольную пену алюминиевого электролизера и лигниты Нижнего Приангарья, на основе которых предложен способ сжигания в кипящем слое с контролируемым парциальным давлением кислорода, обеспечивающий получение возгонов, обогащенных германием, и золы – концентрата галлия или РЗМ, а также выработаны рекомендации по использованию различных реагентов для количественного выщелачивания германия, галлия и РЗМ из возгонов и зольных остатков.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку Сибирского федерального университета, проект № FSRZ-2020-0013, с использованием оборудования ФИЦ КНЦ СО РАН и НИА ЦКП СФУ «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья».

## Список литературы

1 Шиманский А.Ф., Казанцев Я.В., Лосев В.Н., Буйко О.В., Моисеенко И.М., Наидко В.И. Исследование процессов комплексной переработки лигнита с целью извлечения редких элементов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 398–408. doi: 10.17516/1998-2836-0303.

2 Shimanskii A. F., Losev V. N., Buyko O. V., Yasinsky A. S., Malyshkin A. V., Kazantsev Ya. V. Aluminum Smelting Carbon Dust as a Potential Raw Material for Gallium and Germanium Extraction // JOM. – 2020. – V. 73. – Iss. 4. – P. 1103–1109. doi: 10.1007/s11837-021-04563-8.

3 Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В., Рюмин А.И. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // Ж. прикл. химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С.479–483.

# PHYSICAL AND CHEMICAL REGULARITIES OF THE COMPLEX PROCESSING OF LIGNITE AND CARBON-CONTAINING WASTES FROM ALUMINUM PRODUCTION WITH THE EXTRACTION OF RARE ELEMENTS

*Kazantsev Ya.V., Shimanskii A.F., Losev V.N., Buyko O.V., Eromasov R.G.*
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
yakazanchev@yandex.ru

Rare elements, including rare earth metals (REM), germanium and gallium are widely used in various fields of science and technology. Germanium and gallium are used in the semiconductor industry, and rare-earth metals are used in structural materials for aviation and space, as well as in nuclear energy. The sufficiency with own raw materials is a strategic issue for producers of rare metal raw materials. Despite the vast reserves of rare metal deposits in Russia, they are far from developed infrastructures and are characterized by a complex enrichment technology [1].

Currently, non-traditional raw materials sources are of special interest. Lignite can be attributed to unconventional sources of germanium and rare earth metals; the significant reserves were identified in the middle reaches of the Yenisei River (Nizhneye Priangarye region). According to the concentration of germanium and REM, lignite is a unique natural raw material. Wastes from aluminum production in the form of carbon dust (CD) and carbon concentrate (CC), a product of its utilization, are a potential raw material source of germanium and gallium of technogenic origin. Carbon dust and carbon concentrate are placed on sludge fields, complicating the environmental situation near enterprises.

The purpose of the work is to study the extraction processes of germanium, gallium and REM from non-traditional natural and technogenic carbon-containing raw materials - lignite and carbon concentrate, a utilization product of carbon dust from an aluminum electrolyzer.

The composition and physicochemical properties of lignite were determined. It was found that the content of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in lignite is 68.4; 5.3; 0.7; 0.7 and 25.0 wt. %. respectively. Iron (0.7) and aluminum (0.2) are present as metal components. The content of germanium is 0.02 wt. % or 200 g/t. The total content of REM in lignite is 0.03 wt. % (300 g/t); this is a feature of lignite. The ash content of lignite varies in the range from 3.6 to 6.3 wt. %, total moisture - from 28.0 to 47.0 wt. %, the volatile-matter yield is 51.5 wt. %, the calorific value is 26.2 MJ/kg.

The high carbon content, along with low ash content and a significant thermal effect, predetermines the processing of lignite with the extraction of germanium by combustion.

## Investigation of germanium and rare-earth metals extraction from lignite

The combustion of lignite was carried out in a fluidized bed at a temperature of 1150 °C using a vertical quartz reactor 60 mm in diameter with a perforated quartz plate in the lower part. The installation scheme is shown in Figure 1.

Before combustion, lignite was crushed and sifted through sieves in order to isolate a fraction with a particle size of 3 to 5 mm. The test sample weighing 0.3 kg was

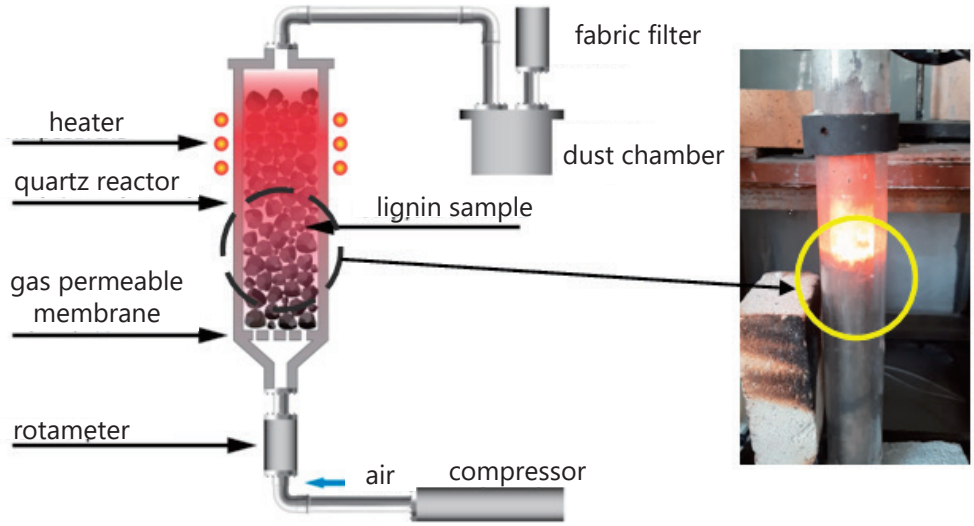



Figure 1 – Installation for burning natural and technogenic carbonaceous raw materials

loaded into the reactor, and the upper layer was heated with an electric heater until combustion began. During the process, compressed air was blown at a rate of 10 to 25 $m^3/(min \cdot m^2)$, the combustion zone moved down until the experimental sample was completely burned. Coal fly ash were deposited in a dust chamber and captured by a fabric filter.

The method of lignite combustion with the release of germanium into the gas phase, and REM into the ash residue is based on the thermodynamic model of the lignite combustion process presented in [1]. The essence of the method is to carry out the process of burning lignite in the fluidized bed mode under such conditions (the temperature in the combustion zone is 1150–1200 °C and the range of partial oxygen pressures from $10^{-11}$ to $10^{-12}$ atm), under which predominantly highly volatile GeO is formed in the reaction zone, and at the exit from the reaction zone, with a decrease in temperature and an increase in the partial pressure of oxygen, GeO is additionally oxidized to $GeO_2$, which is captured to obtain a Ge-enriched concentrate. At the same time, the main mineral part in the composition of raw materials, including REM and gallium, remains in the ash.

The maximum degree of germanium extraction into coal fly ash is 80% at a temperature of 1150–1200 °C and an air flow rate of 20 ± 1 $m^3/(min \cdot m^2)$, while the content of germanium in coal fly ash is 1.2 wt. %, in samples in a fabric filter can reach 2.1 wt. %. Coal fly ash are the primary germanium concentrate suitable for processing at specialized plants, for example, at the Krasnoyarsk enterprise JSC Germanium.

At the same time, it was found that at least 85% of the REM from it total amount in the composition of the initial sample is concentrated in the ash. The total content of REM in the ash from the combustion of lignite is 1.4 wt. %, the elements Ce (0.4), La (0.3) and Nd (0.3 wt.%) predominate.

The main components of the ash include (wt.%) silicon (up to 26.0), aluminum (9.0), iron (6.0), calcium (5.0), potassium (1.5), titanium (1,3) and sulfur (up to 0.8), the rest are oxygen and impurities. X-ray phase analysis revealed the presence of the

Table 1 – Average REM content in ash from lignite combustion

| Elemen | Ce | Dy | Er | Eu | Gd | Ho | La | Lu | Nd | Pr | Sc | Sm | Tb | Tm | Y | Yb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Content, mg/kg | 3771 | 2650 | 268 | 118 | 459 | 70 | 2687 | 37 | 401 | 572 | 148 | 533 | 34 | 23 | 2277 | 255 |

following phases in the ash: quartz and cristobalite SiO2 (in total up to 45.0 wt.%), mullite $Al_{4+2X}Si_{2-2X}O_{10-X}$ (~ 8.0 wt.%), calcium sulfate $CaSO_4$, microcline $KAlSi_3O_8$, anorthite $CaAl_2Si_2O_8$, calcium aluminate ($m$CaO·$n$$Al_2O_3$) and hematite Fe2O3, which are contained in approximately equal amounts – 5 wt. %, magnetite $Fe_3O_4$ (~1.0 wt.%) and rutile $TiO_2$ (~1.0 wt.%) are also present. The amounts of residual carbon and the amorphous phase averages 5 and 15 wt. %, respectively.

Lignite is natural unconventional sources of germanium and REM. CD and the product of its processing – CC is non-traditional sources of gallium and germanium. CD is formed during the process of a cryolite-alumina melt electrolysis, as a result of mechanical and electrochemical erosion of the furnace hearth of the electrolytic cell and the anode, the reactions of carbon gasification and disproportionation of carbon monoxide, as well as the interaction of carbon oxides and aluminum melt.

## Germanium and gallium extracting processes from aluminum production waste

Gallium is the most valuable component in the composition of CD. Currently, the processing of carbon dust at the UC RUSAL Krasnoyarsk plant is carried out by the method of flotation enrichment with the separation of the fluoride and carbon components; for a deeper release of fluorides, leaching is carried out with the formation of a carbon concentrate, while fluorides are returned to electrolysis. Carbon concentrate, which is one of the largest wastes of aluminum production, has not yet found industrial application as a technogenic raw material and is stored in sludge fields.

During the work, for the first time, the presence of germanium and gallium in carbon concentrate was revealed at the level of $0.5 \times 10^{-3}$ wt. % (5 g/t) and 0.04 wt. % (400 g/t), respectively.

It is found that CC, along with amorphous carbon in an amount of 92.5 to 93.5 wt. %, contains fluorine (0.4), oxygen (1.3), aluminum (1.7) calcium (0.7), iron (0.9) and magnesium (0.1 wt.%), in the form of corundum, spinel $MgAl_2O_4$, fluorite $CaF_2$ and iron oxides. Sulfur is contained in an amount of up to 1.9 wt. %. At the same time, phases containing sulfur were not found in CC; it is possible that it is included in the composition of the amorphous part. Na, K, Si, Ni are present in small amounts. In addition to fluorite, other fluorine-containing phases, such as, for example, cryolite and chiolite, which are part of the electrolyte, were not detected in the carbon concentrate by X-ray phase analysis.

Based on a comprehensive study of the composition and characteristics of CD and CC, the forms of gallium and germanium presence in them, a mechanism for the accumulation of these elements in carbon dust and CC was proposed [2]. For the first time, a method for burning CC was proposed, which ensures the production of coal fly ash, enriched with germanium, and

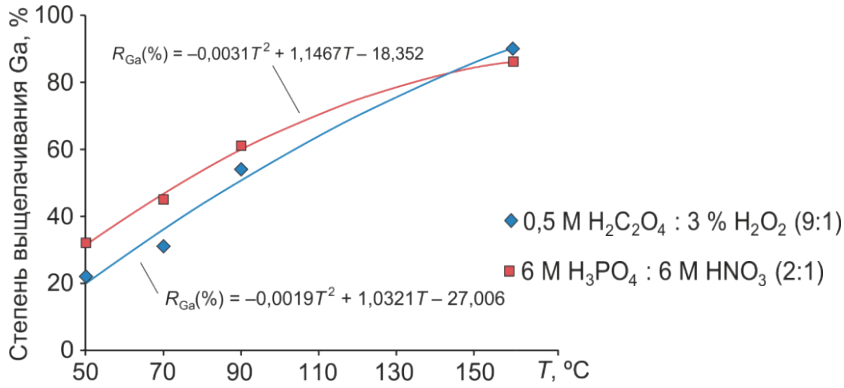



Figure 2 – Dependence of the gallium leaching degree in solutions 0.5 M M $H_2C_2O_4$ + 3 % $H_2O_2$ and 6 M $H_3PO_4$ + 6 M $HNO_3$ (2:1) on the solution temperature (S:L = 1:20, leaching time 2 h)

ash - gallium concentrate. The combustion of CC was carried out in the same installation in which lignite was burned, taking into account the composition and physicochemical characteristics of CC.

It is found that during the combustion of carbon concentrate, gallium accumulates in the ash up to 0.8 wt. %, and germanium – in coal fly ash in the amount of 0.015 wt. % (150 g/t). The amount of combustion products does not exceed 10% of the initial mass of the CC, which allows at least 10 times to reduce its amount, as one of the largest wastes of aluminum production.

The composition of the ash is dominated by aluminum (17.8), calcium (12.2), iron (12.1), sulfur (8.9) and oxygen (40.9 wt.%), in an amount of ~ 1.0 wt. % sodium, nickel and magnesium are present, in an amount of less than 1.0 wt. % – Si, V, K.

Metals in the ash are present mainly in the oxidized form, thus, its composition is dominated by oxide phases represented by $Al_2O_3$ (23,3), $Fe_2O_3$ and $Fe_3O_4$ (13.7 in total), spinel-type phases $((Al_{0,120}Fe_{0,012}Mg_{0,860})(Al_{1,799}Fe_{0,067}Mg_{0,133})O_4$ and $(Fe_{0,847}Al_{0,153})(Al_{1,847}Fe_{0,153})O_4$ (11.9 mass % in total). The presence of calcium sulfate (36.2), $Ni_5Al_3$ intermetallic compound (1.5), residual carbon (≤ 3.0 wt. %) and, what is important for us, gallium oxide in the amount of 0.9 wt. % was determined.

Leaching was used to extract germanium, gallium, and REM from ash after burning lignite and CC.

## Leaching of germanium, gallium and REM from ash

Leaching of gallium from ash after burning a carbon concentrate was carried out using solutions of acids HCl, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $H_2C_2O_4$ and their mixtures, including in the presence of oxidizing agents (for example, $HNO_3$, $H_2O_2$), as well as in alkaline solutions (NaOH) in the temperature range from 50 to 90 °C at a ratio of S:L = 1:20 for 2 hours. The fusion of CC ash with sodium hydroxide or sodium bicarbonate was carried out at 900 °C, followed by leaching of the melt with water.

It has been determined that the gallium extraction degree from ash decreases with an increase in the combustion temperature of the CC from 750 to 900 °C and higher. This effect can be associated with the formation of spinel refractory phases, in which, along with aluminum, gallium can be present.

The maximum value of the gallium extraction degree is observed using mixtures of 6 M $H_3PO_4$ + 6 M $HNO_3$ (2 : 1) and 0.5 M $H_2C_2O_4$ + 3 % $H_2O_2$; at a temperature of 50 °C this value is 31 and 22%, respectively; an increase in temperature from 50 to 90 °C leads to an increase in the gallium extraction degree to 61 and 54%, respectively (Fig. 2).

Since it is impossible to achieve higher temperatures under normal conditions, studies of gallium leaching in autoclaves [3] at 160 °C were carried out. Under the conditions of autoclave leaching using mixtures of oxalic acid with hydrogen peroxide and phosphoric acid with nitric acid, gallium extraction degree is 90 and 86%, respectively (Fig. 2).

Carrying out the combustion process of CC at a temperature of 1100–1200 °C, at which almost complete removal of germanium into coal fly ash is achieved, leads to an ash residue, that makes the leaching of gallium using various agents is very problematic. Therefore, for the gallium separation from the ash combusted out of CC, the method of its fusion with sodium hydroxide or bicarbonate and the subsequent dissolution of the melt in water was used; the gallium extraction degree into the solution was 90% and 94%, respectively. Gallium is 90% extracted by reduction on aluminum-gallium alloy from alkaline solutions after dissolving the melt in water.

REM leaching was carried out using solutions of acids HCl, $HNO_3$ и $H_2SO_4$ with a concentration of 2 to 6 M in the temperature range from 20 to 90 °C, the ratio of S:L was 1:20, the duration of the process was from 2 to 6 hours. The patterns of REM leaching from lignite ash are similar to those of gallium release. An increase in the lignite combustion temperature from 550 to 1150 °C leads to a decrease in the REM extraction degree from ash, by approximately 8%. The decrease in the extraction degree may be due to the formation of a glassy phase in the ash composition based on aluminosilicates, the content of it increases with increasing combustion temperature.

It is found that the maximum of REM extraction degree from ash obtained under the proposed conditions of lignite combustion at 1150 °C is 90% when using 4 M HCl solution, leaching time 4 hours, temperature 90 °C. As a result, a solution with a high REM content is formed, suitable for further selective extraction of REM by sorbents.

## Conclusions

The composition and physicochemical characteristics of non-traditional natural and technogenic carbon-containing raw materials, including carbon dust of an aluminum electrolyzer and lignite of the Nizhneye Priangarye region, were studied. A method of combustion in a fluidized bed with a controlled partial pressure of oxygen, which ensures the production of germanium-enriched coal fly ash and ash – gallium concentrate or REM was proposed on the basis of the results obtained. As well as recommendations were developed on the use of various reagents for the quantitative leaching of germanium, gallium and REM from coal fly ash and ash residue.

The research is performed as a part of the state assignment for science of Siberian Federal University, Project Number FSRZ-2020-0013, using the equipment of the Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences" and Research Analytical Center for Collective Use SFU "Science-intensive methods of research and analysis of new materials, nanomaterials and mineral raw materials".

## Reference


1 Shimanskii A.F., Kazantsev Y.V., Losev V.N., Buyko O.V., Moiseenko I.M., Naidko V.I. Study of the Processes of Complex Processing of Lignite in Order to Extract Rare Elements// J. Sib. Fed. Univ. Chemistry. - 2022. - V. 15, No. 3. - PP. 398–408. doi: 10.17516/1998-2836-0303.

2 Shimanskii A. F., Losev V. N., Buyko O. V., Yasinsky A. S., Malyshkin A. V., Kazantsev Ya. V. Aluminum Smelting Carbon Dust as a Potential Raw Material for Gallium and Germanium Extraction // JOM. – 2020. – V. 73. – Iss. 4. – P. 1103–1109. doi: 10.1007/s11837-021-04563-8.

3 Belousov O.V., Borisov R.V., Belousova N.V., Grizan N.V., Ryumin A.I. Autoclave Processing of Concentrates Containing Stable Form of Palladium Oxide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – Iss. 4. – P. 550–554.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.202-209

УДК 622.7

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВКИ ФЛОТОМАШИН СТРУЙНОГО ТИПА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

***Васюнина Н.В.[1], Бурдакова Е.А.[1,2], Дружинин К.Е.[3], Сысоева Я.С.[1], Иванова И.К.[1]***
[1]ФГАОУ ВО СФУ; [2]ИХХТ СО РАН; [3]ООО «ИНДАСТ-ПРО»
yanasisoeva2000@yandex.ru

Медно-молибденовые руды являются одним из основных источников производства меди и значительной доли молибдена. Медные минералы в этих рудах представлены чаще всего халькопиритом и халькозином (иногда ковеллином, борнитом), молибден – молибденитом. Основным методом обогащения данного типа руд является флотация ввиду природной флотационной активности минералов.

На обогатительных фабриках перерабатывают медно-молибденовые руды с получением коллективного концентрата, который далее направляют в процесс селекции. Коллективный концентрат содержит порядка 10-30% меди и 0,1-1% молибдена. Основным способом разделения сульфидов молибдена и меди служит пропарка в среде сернистого натрия и последующая флотация молибденита при депрессии медных минералов. Тонина помола в коллективном цикле составляет порядка 50-60% класса – 0,074 мм, далее коллективный концентрат доизмельчают до 70-90% класса – 0,044 мм перед селекцией, а также непосредственно перед перечистками. Доизмельчение черновых коллективных концентратов перед перечистками освежает минеральную поверхность и повышает флотоактивность молибденита и минералов меди, а также способствует отделению сульфидов от минералов породы.

Известно, что сульфиды цветных металлов чрезвычайно хрупки, что приводит к их переизмельчению. Потери ценных компонентов с тонкими классами остаются одной из главных проблем в современной технологии флотации. При переработке медно-молибденовых руд содержание тонких классов, менее 20 мкм, в хвостах обогащения достигает 20-40 %, и потери металлов с ними составляют до 60% от общих потерь [1].

Исходя из вышесказанного, для флотации тонких классов перспективно рассматривать флотомашины струйной флотации, которые еще называют флотомашинами типа «реактор-сепаратор». Камера флотомашины струйной флотации (СФ) включает в себя три основные зоны: аэратор, зона пульпы в емкости и зона пены в емкости. Аэратор – это основа струйной флотации, в нем происходит интенсивный контакт пузырьков и частиц. Питание подается в аэратор через входное отверстие линзы пульпы, создавая струю высокого давления. Эта струя жидкости захватывает воздух из атмосферы. При удалении воздуха внутри аэратора создается вакуум, в результате чего столб жидкости перемещается в аэраторе вверх. Струя ударяет в столб жидкости, где кинетическая энергия уда-

ра разбивает воздух на мелкие пузырьки, которые сталкиваются с частицами. Очень большая граничная площадь пузырьков и интенсивное перемешивание обеспечивают быстрый контакт частиц и пузырьков воздуха, способствуя высокой несущей способности камеры. В сравнении с машинами традиционной флотации, средний диаметр пузырьков в машинах струйного типа значительно меньше (0,3 мм против 1 мм), за счет чего общая площадь поверхности контакта пузырька-частицы возрастает более чем в 3 раза [2].

Флотационные машины типа «реактор-сепаратор» хорошо зарекомендовали себя на ряде предприятий по переработке полиметаллических медных, медно-молибденовых и других руд цветных металлов. Так, например, флотационные машины Jameson Cell были внедрены на обогатительных фабриках предприятий «Mamut Copper» (Малайзия), «Mount Isa Mines» (Австралия), Kidd Creek (Канада), Maricalum Mining (Филиппины), North Ltd (Австралия), Amalg Syndicate (Австралия), Minera Alumbrera (Аргентина), Lang Xang Minerals Limited (Лаос), Kazakhmys (Казахстан), Vale Inco (Канада), Glencore (Австралия) и др.

Известен опыт установки флотомашин струйного типа на медных рудах Phu Kham в Лаосе (владеет компания Phu Bia Mining Limited), содержащих 0,75% Cu, 0,33 г/т Au, 3,8 г/т Ag. Производительность фабрики составляет 16 млн. т руды в год. Руды характеризуются сложной и изменчивой минералогией (по мере увеличения глубины карьера изменяется соотношение минеральных форм меди – от самородной до окисленных минералов меди, а также вторичных и первичных минералов), высоким содержанием пирита, с которым также связаны трудности получения приемлемого по качеству медного концентрата с содержанием меди не менее 23 %. Среди основных минералов меди преобладающими являются халькопирит и борнит, нерудные минералы представлены кварцем, слюдой, тальком, также руда содержит каолинитовые глины. При использовании технологии коллективной флотации сульфидов меди и благородных металлов в концентрат было установлено, что основные потери меди наблюдаются с грубыми сростками ее минералов с пустой породой, а основные потери золота – с пиритом. С марта 2022 г. для перечистки чернового коллективного (Cu-Au) концентрата основной флотации, который предварительно доизмельчается в мельницах Isa Mill, были установлены флотационные машины струйного типа, которые позволили осуществлять перечистку тонкоизмельченного продукта с получением концентрата приемлемого качества. Эффективная работа цикла перечистки позволила повысить общее извлечение меди на фабрике на 0,8% [3-5].

Положительные результаты использования флотомашин струйного типа продемонстрированы в работе [6], где были проведены опытно-промышленные испытания на медно-молибденовых рудах месторождения Andina в Чили (входит в состав компании Codelco). На обогатительной фабрике для коллективной перечистки Cu-Mo концентрата (после измельчения в вертикальных мельницах) использовались флотационные колонны, однако их работа характеризовалась неудовлетворительными результатами относительно извлечения молибдена. Для снижения потерь молибдена с хвостами предлагалось оце-

нить эффективность замены колонных флотомашин на флотомашины типа струйного типа. В результате проведения опытно-промышленных испытаний достигнуты следующие показатели: извлечение меди в концентрат в колонных машинах составляет 50-80%, во флотомашинах струйного типа в зависимости от условий их работы - 60-90%; при этом содержание меди в концентрате на первых машинах получено равным 29,7%, на вторых – 28%. Извлечение молибдена для колонных флотомашин находится в пределах 10-25%, для флотомашин струйного типа - 40-80%; содержание молибдена в коллективном концентрате для колонных машин составляет 0,9 %, а для флотомашин струйного типа - 3,0 % (при содержании в питании операции – 0,032% Mo).

Для предварительной оценки возможности установки флотомашин струйного типа по операциям флотации в технологической схеме предприятий компанией Glencore Technology была разработана методика симуляции, имеющая также в иностранной литературе определение «тест разбавления» («dilution cleaning procedure»).

Сущность методики «теста разбавления» - это проведение двух испытаний, одно из которых представляет собой опыт по флотации на механической флотомашине в одну операцию с фракционным съемом пенного продукта, другое – выполняется на аналогичной флотомашине и реагентном режиме флотации, но при этом схема включает три операции (основную, первую и вторую перечистные операции). Время отбора пенных фракций в первом тесте - это 0,5; 1; 2,5 и 6 минут (однако оно может быть скорректировано в соответствии с флотируемостью ценного компонента и для получения четырех концентратов может составлять более 10 минут).

Рекомендуемое содержание твердого при симуляции основных и контрольных операций – 35%, для первой перечистной – 25%, для последующей операции – еще на 10% рекомендуемое значение должно быть ниже. Тесты выполняются с использованием в качестве орошающей воды с концентрацией ионогенного пенообразователя 15-20 промилле. Время основной операции определяется визуально исходя из минерализации пены, ее высоты и цветности; время первой перечистки и второй регламентируется согласно методике симуляции и составляет 7/8 и 5/8 от продолжительности основной операции флотации. Вторая перечистка также осуществляется с дробным съемом пенного продукта. Конечными продуктами первого теста являются четыре концентрата и отвальные хвосты. Конечными продуктами теста симуляции являются также четыре концентрата и три пробы хвостов (богатые хвосты 2 перечистки, хвосты 1 перечистки, хвосты основной операции). Все продукты первого и второго сравнительных тестов после сушки и разделки направляют на анализ элементного состава, а при необходимости - минерального.

По результатам двух сравнительных опытов строятся кривые обогатимости, по которым делается вывод о необходимой продолжительности флотации и прогнозировать результаты обогащения при установке флотомашин струйного типа.

Второй способ проведения испытаний флотационным методом позволяет воспроизвести условия, при которых эффект повышения технологических показателей на кривых обогатимости

типа «качество-извлечение» достигается при продолжительном нахождении материала в камере флотомашины (с учетом рециркуляции пульпы в машинах струйной флотации), однако при этом в операциях перечистки удаляются механически вынесенные в концентрат породные частицы. Кроме того, в условиях низкой плотности пульпы и наличия высокоэффективной промывки пены обеспечиваются условия для вторичной концентрации частиц в пенном слое.

Для апробации методики, нами были выполнены исследования на полиметаллических медно-молибденовых рудах, являющихся сырьевой базой одного из крупнейших предприятий Узбекистана.

На обогатительной фабрике переработка комплексных медно-молибденовых руд, содержащих также золото и серебро, осуществляется по комбинированной гравитационно-флотационной технологии с извлечением благородных металлов центробежной концентрацией и флотационным извлечением цветных металлов из хвостов гравитации в коллективный концентрат для последующего разделения. Цикл коллективной флотации предполагает реализацию двух операций – I основной операции, в которой по существу, выделяют из руды «медную головку», а также II основную – для выделения основной массы сульфидов меди и молибдена. Кроме этого, после выделения сульфидов меди и молибдена, предусмотрено выделение пиритного концентрата с последующей его переработкой гидрометаллургическими методами (для увеличения полноты извлечения золота и серебра). Коллективный концентрат подвергают обработке гидросернистым натрием с целью десорбции остаточной концентрации реагентов (поданных в коллективном цикле), далее разделяют используя приемы для флотации молибденита и депрессии минералов меди.

Исходная проба для проведения исследований в кр. -20+0 мм была доведена до крупности -3+0 мм по средствам стадиального дробления, грохочения и перемешивания. Перед дроблением от исходной руды были отобраны штуфные образцы для проведения минералогических исследований. После усреднения руды осуществлялся отбор проб для спектрального, химического, масс-спектрального и др. видов лабораторных анализов с целью изучения вещественного состава руды.

Для изучения гранулометрической характеристики руды и распределения ценных компонентов по классам крупности выполнен ситовой анализ на материале крупностью -3+0 мм с определением выхода классов -3+2,5 мм, -2,5+1,4 мм, -1,4+1,0 мм, -1,0+0,5 мм, -0,5+0,315 мм, -0,315 +0,180 мм, -180+0,080 мм, -0,080+0,044 мм, -0,044+0 мм. Установлено, что в пробе исследуемой руды превалирует выход крупных классов: так, например, суммарный выход класса -3+0,5 мм достигает 69,1%, отмечен повышенный выход материала шламовой фракции в кр.- 0,044+0 мм – 7,3 %.

Определено, что содержание меди в исходной пробе составляет 0,43 %, при этом оно варьирует в пределах анализируемых классов от 0,34 до 0,76%, содержание меди увеличивается от крупных классов к более мелким. Среднее содержание молибдена в исходной пробе составляет 0,0063%, при этом его содержание также варьирует - от 0,0034% до 0,0081%. Установлено, что содержание золота составляет 0,41 г/т, вариации по

содержанию - от 0,32 до 0,74 г/т, при этом максимальное содержание отмечается в классе кр. -0,08+0,044 мм, следует отметить корреляцию наиболее высоких показателей по золоту и по меди в данном классе. Содержание серебра в исходной пробе достигает 1,12 г/т, при этом в зависимости от класса крупности оно варьирует от 0,74 до 1,8 г/т, максимум приходится на классы -0,18+0,08 мм и -0,044+0 мм.

Выявлено, что распределение меди пропорционально выходам классов крупности: наибольшая концентрация металла наблюдается в классах -3+2,5 мм (27,88%), -1,4+0,5 мм (27,4%), а также классах -0,18+0,08 мм (10,45%) и -0,044+0 мм (10,24%). В распределении молибдена можно видеть несколько модальных пиков, свидетельствующих о повышенной концентрации его в следующих классах крупности: 13,0+2,5 мм (19,75%), -1,4+1 мм (17,31%), кл.-1+0,5 мм (20,15%), а также в шламовом классе -0,044+0 мм (9,27%).

Обнаружено, что распределение золота по классам крупности следующее: наибольшая концентрация благородного металла наблюдается в кл.-3,0+2,5 мм (23,11%), -1,4+0,5 мм (28,11%), а также в классе -0,044+0,0 мм (10,34%), что, по-видимому, говорит о наличии в пробе неравномерно распределенного металла. Распределение серебра имеет сходную тенденцию: в те же классы крупности распределяется 19,54%, 30,23% и 11,47% металла соответственно.

Химическим анализом установлено, что основным компонентом, слагающим руду, является кремнезем, содержание которого составляет 62,1%, присутствует значительное количество глинозема – до 14,94%, железа – до 5,5%, количество щелочных и щелочноземельных металлов не превышает 10,72%, содержание серы достигает до 1,72% (при этом содержание сульфидной – 1,7%, что, вероятно, говорит о том, что почти вся сера сульфидная). Содержания в рудах ценных компонентов следующие: меди - 0,432%, молибдена – 0,0067%, золота – 0,42 г/т, серебра - 1,14 г/т.

Минеральным анализом определено, что основными нерудными породообразующими минералами являются (в порядке уменьшения), %: калиевые полевые шпаты и плагиоклазы – 40; кварц –17; хлорит –16; амфиболы – 10; минералы группы слюд (мусковит, серицит) – 7; гипс и ангидрит – 4; карбонаты (кальцит и доломит) – 2. Основными рудными минералами являются халькопирит и пирит - 0,8 и 0,7% соответственно, присутствуют окислы и гидрооксиды железа – 16%, в руде отменено присутствие незначительного количества (единичные знаки) халькозина, ковеллина и борнита, молибденита, сфалерита, галенита и арсенопирита. Акцессорными минералами являются эпидот, ильменит рутил, барит, апатит, циркон и другие (всего до 0,9 %).

Фазовый анализ руды на медь показал, что в подавляющем количестве вся медь в руде сульфидная (до 96,44%), имеется незначительное количество окисленных минералов меди (до 2,65%), вторичные сульфиды меди присутствуют в количестве до 0,81%, остальное приходится на долю связанных окисленных минералов.

Результаты рационального анализа на золото и серебро показали, что основная часть благородных металлов находится в самородном виде и в сростках с хлоридами, сульфатами и простыми

сульфидами серебра – 75,61% и 58,65% соответственно. Значительная часть золота и серебра является тонковкрапленной в сульфиды типа пирита и арсенопирита – 7,32 и 11,54 % соответственно, немалая доля связана с кварцем и алюмосиликатами – 14,63% и 7,69%. Для серебра также характерна, по сравнению с золотом, тесная связь с минералами и химическими соединениями сурьмы и мышьяка (до 21,15%). До 2,44% золота и до 0,96% серебра связаны с оксидами, гидрооксидами и карбонатами железа и марганца.

Перед проведением испытаний по флотации были выполнены исследования кинетики измельчения медно-молибденовых руд. Навески руды массой 1 кг измельчались в лабораторной мельнице марки 40МЛ в течение различного времени. Измельчение проводилось при постоянной шаровой загрузке при отношении Т:Ж:Ш=1:0,75:8. Измельченный продукт просеивался через сито с отверстиями 0,074 мм (200 меш). Определено, что для достижения тонины помола питания (перед коллективным циклом флотации), равной 80% класса-0,074 мм, навеску следует измельчать в заданных условиях 23 минуты.

Традиционный тест по флотации с кинетикой, а также тест по методике симуляции осуществлялись на механических флотомашинах ФЛ-240 (производства ООО «Гориндустрия», г. Киев) с объемом камеры 3 л, и 189 ФЛ с объемом 0,5 л. Масса исходной навески составляла 1 кг.

Продукты флотации направлялись на химический анализ (атомно-абсорбционный спектрометр Pin Aacle 900 F, PERKIN ELMER) с определением массовой доли меди, молибдена, железа, серы, золота и серебра.

В данной работе освещены результаты выполнения тестов разбавления («dilution cleaning procedure») для одной из головных операций – I основной флотации. Эксперименты выполняли на исходной руде вместо обедненных по золоту и серебру хвостов гравитации, с целью получения достоверных данных в части содержания благородных металлов в продуктах обогащения в опытах традиционной флотации с кинетикой, а также в экспериментах по симуляции машин струйной флотации. Согласно нормативным документам, в I основной флотации (флотация «медной головки») pH=11 создается загрузкой извести при расходе 1450 г/т, далее подается веретенное масло при расходе 10 г/т. В качестве реагента-собирателя применяется реагент Aero MX5125 – 5 г/т, в качестве пенообразователя – Т-92 – 14 г/т.

Определено, что содержание меди в пенных продуктах фракционного съема при традиционной флотации не превышает 23,35%, при этом в опытах по симуляции машин струйной флотации качество достигает 26,67% (при содержании металла в пробах на уровне 0,42-0,43%), причем первые две фракции характеризуются наиболее высоким содержанием металла.

Установлено, что извлечение меди в суммарный концентрат (1-4 фракций) в опытах по симуляции выше на 8,08% по сравнению с традиционной флотацией (83,71% против 75,63% соответственно), при этом выход пенного продукта уменьшился с 4,54 до 1,52 %, что, вероятно, говорит о более селективным извлечении медных минералов в опытах по симуляции машин струйной флотации.

Определено также, что в опытах по

симуляции снижаются потери молибдена с хвостами: установлено, что извлечение в суммарный концентрат (1-4 фракции) выше на 10,02% (34,04% против 24,02% при обычной флотации с кинетикой).

Выявлено, что молибденит ведет себя схожим образом с сульфидами меди: пенные продукты симуляции имеют более высокую массовую долю молибдена 0,065-0,072% (против 0,013-0,024% при обычной флотации с кинетикой), извлечение молибдена в суммарный концентрат в этой операции составило 34,04 против 24,02% при традиционной флотации.

В тестах по симуляции отмечено также более высокое извлечение благородных металлов: по сравнению с тестом традиционной флотации, достигнуто более высокое извлечение золота 54,68% против 39,07% (т.е. более чем на 15,6%), а также серебра -25,52% против 15,51% (более, чем на 10%). Содержание золота и серебра в суммарном концентрате симуляции составляет 21,58 г/т и 26,83 г/т (против 4,19 г/т и 4,55 г/т) при содержании в исходной руде на уровне 0,5-0,6 г/т золота и 1,3-1,6 г/т. Следует отметить, что носителем благородных металлов является не только халькопирит, но и пирит, для выделения которого будет предусматриваться самостоятельный цикл флотации, поэтому потери благородных металлов в целом по схеме будут снижены.

Таким образом, результаты сравнительных испытаний по методике симуляции и традиционной флотации позволяют рекомендовать флотационные машины струйного типа для опытно-промышленных исследований. При положительном исходе испытаний, возможно замена парка используемого оборудования более современными, компактными и более эффективными единицами оборудования.

## Список литературы


1 Вигдергауз В.Е. Перспективы снижения потерь молибденита при флотации / В.Е. Вигдергауз, Э.А. Шрадер, С.А. Сохоров // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. № 4. С. 390-395.

2 Адамов Э.В. Основы проектирования обогатительных фабрик: учеб. / Э.В. Адамов. - М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. - 647 с.

3 Bennett D/ Recent Process Developments at the Phu Kham Copper-Gold Concentrator, Laos /D D Bennett, I Crnkovic, P Walker // 11th MILL OPERATORS' CONFERENCE 2012/ HOBART, TAS, 29 - 31 OCTOBER 2012 [Электронный ресурс] Режим доступа: file:///C:/Users/79509/Downloads/Recent-Process-Developments-at-the-Phu-Kham-Concentrator%20(3).pdf

4 Crnkovic I. Commissioning and optimisation of the Phu Kham Copper-Gold Concentrator / I. Crnkovic, T. Georgiev ,G. Harbort, M. Phillips, Proceedings Tenth Mill Operators Conference, 2009 (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne). pp 1-3.

5 Yuong M.F., Crncovic I. Development of an Innovative Copper Flowsheet at Phu Kham. [Электронный ресурс] Режим доступа: file:///C:/Users/79509/Downloads/Development%20of%20an%20Innovative%20Copper%20Flowsheet%20at%20Phu%20Kham.pdf

6 Clayton R.The development and application of the Jameson Cell/ R.Clayton, G.J. Jameson, E.V. Manlapigi// Minerals Engineering, Vol. 4, Nos 7-11, pp. 925-933, 1991.

# STUDY OF THE POSSIBILITY OF INSTALLING JET FLOTATION MACHINES FOR THE ENRICHMENT OF COPPER-MOLYBDENUM ORES

*Vasyunina N.V.[1], Burdakova E.A.[1,2], Druzhinin K.E. [3], Sisoeva Y.S.[1], Ivanova I.K.[1]*
[1]Siberian Federal University,
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology (Siberian Branch of the Russian Academy of science);
[3]Indast-Pro
yanasisoeva2000@yandex.ru

*keywords: copper, molybdenum, dilution test, extraction, jet flotation machines, collective flotation of sulfides*

Jet flotation machines have proven themselves well in the enrichment of fine-grained pulps during the processing of non-ferrous metal ores. The main advantage of them is good work on the material of slurry size, due to which an increase in extraction is achieved. Due to the design features of the flotation machine, it is also possible to achieve high quality concentrates, which is achieved by irrigation of the foam layer at the stage of its removal and the loss of rock particles from the foam. Therefore, the study of the possibility of installing these flotation machines in the schemes of processing multicomponent ores is an urgent task.

The paper presents the results of laboratory studies carried out to assess the possibility of using jet flotation machines in the technological scheme of enrichment of copper-molybdenum ores containing gold and silver along the way. For ore processing, a collective-selective flotation scheme is used, according to which the collective cycle is realized with fine grinding – up to 80% of the cl.-0.074 mm. Taking into account the ability of copper sulfides and, especially, molybdenum to flake during grinding, in order to increase the completeness of the extraction of valuable components, jet flotation machines were tested. In these flotation machines, close contact between bubbles and particles is ensured, and a small bubble size is created that is most suitable for flotation of fine particles.

The results of comparative tests in the operation «I collective flotation (copper head)» are presented, one of which is performed on a mechanical flotation machine with fractional removal of foam product, the other – on a mechanical machine, but according to the method of simulating the operation of jet flotation machines. The simulation is carried out by means of a test called «dilution cleaning procedure». Technological tests have established positive results in tests to simulate the operation of jet flotation: the extraction of copper, molybdenum, gold and silver is 83,72%, 34,04%, 54,68%, 25,52%, which is higher than the results achieved with conventional flotation with kinetics by 8.09%, 10.02%, 15.61% and 10.01%.

Thus, the results of comparative tests using the simulation method and traditional flotation allow us to recommend jet-type flotation machines for pilot research. With a positive outcome of the tests, it is possible to replace the fleet of used equipment with more modern, compact and more efficient units of equipment.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.210-221

# ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

***Медков М.А.**, Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э.*
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

В настоящее время в промышленности существуют две основные схемы переработки титансодержащих концентратов: сернокислотная и хлорная, основным сырьем для которых являются рутил, ильменит и титаномагнетит [1]. Однако структура отечественного титансодержащего сырья отличается большой долей нетрадиционных источников, являясь одновременно и титансодержащим, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья – ильменитовому и рутиловому – и редкометалльным, что требует создания новых технических решений [2].

В последнее время все большее внимание привлекают способы переработки минерального сырья гидродифторидными методами. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки полиметаллического сырья, поскольку он позволяет расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов [3, 4]. При взаимодействии с $NH_4HF_2$ кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки [5]. Следует отметить, что при фторировании минерального сырья $NH_4HF_2$ образуются малорастворимые фториды некоторых элементов (кальция, магния, редкоземельных элементов). В то же время, как было показано нами ранее [6], малорастворимые фториды могут быть переведены в более растворимые соединения – сульфаты – твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

В данном докладе представлены результаты исследования возможности использования смеси гидродифторида и сульфата аммония для вскрытия титансодержащего сырья с извлечением всех полезных компонентов из минерального сырья и выделением их в виде товарных продуктов. В качестве объектов для исследования были выбраны ильменитовый концентрат Ариадненского россыпного месторождения (Приморский край) и перовскитовый, лопаритовый и сфеновый концентраты Ловозерского месторождения (Апатиты).

Термогравиметрическое исследование смеси $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ (рис. 1) показало, что нагревание сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125-430°C и полным переходом продуктов в газовую фазу.

Рентгенофазовый анализ фаз, выделенных при различных температурах, показал, что первый эндотермический эффект на приведенной термограмме

относится к плавлению $NH_4HF_2$ ($t_{пл}$ = 126.2°C). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале 126-200°C обусловлена незначительным испарением $NH_4HF_2$, затем выше 200°C протекает разложение $(NH_4)_2SO_4$ с выделением аммиака и образованием гидросульфата аммония $NH_4HSO_4$. Продукт, выделенный при 220°C, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь $NH_4HF_2$, $NH_4HSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$. В температурном интервале 220-280°C наблюдается два эндотермических эффекта, которые накладываются друг на друга: кипение $NH_4HF_2$ ($t_{кип}$ = 238°C), сопровождающееся разложением на $NH_3$ и HF, и плавление $NH_4HSO_4$ ($t_{пл}$ = 251°C). Дальнейшее повышение температуры сопровождается двумя эндотермическими эффектами, протекающими с максимальной скоростью при 330 и 425°C и обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония $NH_4HSO_4$ на серный ангидрид, аммиак и воду.

Таким образом, термогравиметрический анализ смеси $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ позволяет предполагать, что при нагревании титансодержащего сырья со смесью этих двух реагентов в интервале температур до 200°C будет использована способность $NH_4HF_2$ разрушать кристаллическую решетку минералов с фторированием основных компонентов минерального сырья, а в температурном интервале 300-450°C можно ожидать протекание процессов конверсии образовавшихся фторидов в сульфаты.

Для изучения возможности использования смеси гидродифторида и сульфата аммония для вскрытия титансодержащего сырья образцы минерального сырья смешивали с вскрывающим реагентом в различных соотношениях и в стеклоуглеродных тиглях помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем, нагревали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4-6 ч. Для проведения сбора и анализа продуктов в газовой фазе взаимодействие осуществляли в никелевом контейнере с фторопластовым конденсатором. Никелевый контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 30-50 г.

Исследование показало, что при нагревании образцов ильменитового, перовскитового, лопаритового и сфенового концентратов со смесью гидродифторида и сульфата аммония при температурах до 200°C протекает фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием согласно данным рентгенофазового анализа простых и комплексных фторидов составов: $(NH_4)_2TiF_6$, $CaF_2$, $(NH_4)_3FeF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$. Взаимодействие на этой стадии может быть представлено следующими схемами:

$$FeTiO_3 + 6\ NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3FeF_6 + {} + (NH_4)_2TiF_6 + NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow; \quad (1)$$

$$CaTiO_3 + 3{,}5\ NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + {} + (NH_4)_2TiF_6 + 1{,}5\ NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow; \quad (2)$$

$$(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3 + 9\ NH_4HF_2 \rightarrow {} \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_3NbOF_6 + {} + NaCeF_4 + CaF_2 + 4\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O\uparrow; \quad (3)$$

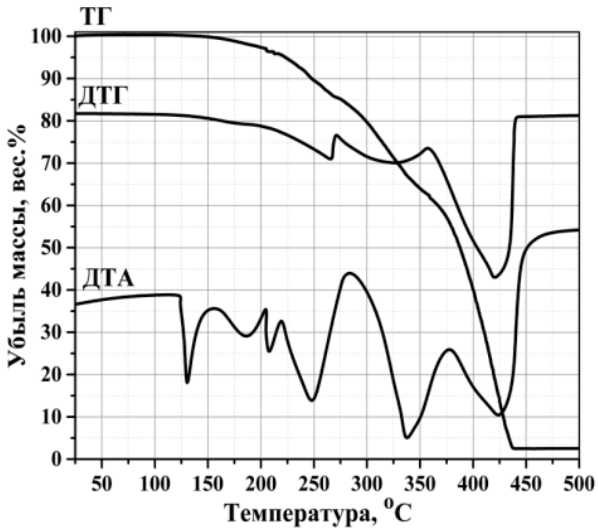



Рисунок 1 – Термограмма смеси $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$

$$CaTiSiO_5 + 7\ NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + +(NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 + +NH_3\uparrow + 5\ H_2O\uparrow; \quad (4)$$

$$Fe_2O_3 + 6\ NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow 2\ (NH_4)_3FeF_6 + 3\ H_2O\uparrow; \quad (5)$$

$$SiO_2 + 3\ NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 2\ H_2O\uparrow. \quad (6)$$

Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с образованием кислого сульфата $NH_4HSO_4$, который вступает в реакцию взаимодействия с образовавшимися фторидами с получением согласно данных рентгенофазового анализа растворимых в воде двойных сульфатов составов: $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$. Взаимодействие на этой стадии может быть представлено следующими схемами:

$$(NH_4)_2TiF_6 + 2\ (NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2TiO(SO_4)_2 + 4\ NH_3\uparrow + 6\ HF\uparrow. \quad (7)$$

$$(NH_4)_3FeF_6 + 2\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow \rightarrow NH_4Fe(SO_4)_2 + 6\ NH_3\uparrow + 6\ HF\uparrow; \quad (8)$$

$$CaF_2 + 2\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ca(SO_4)_2 + + 2\ NH_3\uparrow + 2\ HF\uparrow. \quad (9)$$

Гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ не вступает в реакцию взаимодействия с $NH_4HSO_4$, а переходит в газовую фазу и сублимирует ($T_{суб}$=319°С). Кроме того, следует отметить, что при этих температурах в газовую фазу переходят $NH_3$ и HF, выделяющиеся согласно приведенным выше уравнениям, сублимат которых может быть собран в виде фторидов аммония и в дальнейшем использован в обороте.

Обработанные смесью $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 360°С исследуемые концентраты представляют собой однородный сыпучий продукт сероватого, а в случае ильменитового концентрата сиреневатого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержат смесь растворимых в воде двойных сульфатов: $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $NH_4Fe(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$.

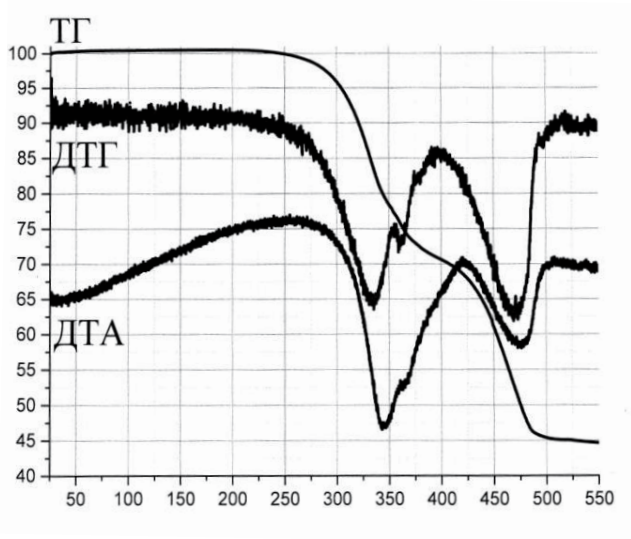



Рисунок 2 – Термограмма смеси $CaF_2$, $NH_4CeF_4$ и $(NH_4)_2SO_4$

Было изучено распределение и формы нахождения присутствующих в минеральном сырье РЗЭ при таком способе вскрытия. Ранее нами было установлено [7], что в условиях вскрытия гидродифторидом аммония перовскитового и лопаритового концентратов, содержащих в виде примеси редкоземельные элементы, фторирование РЗЭ протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей общего состава $NH_4LnF_4$, которые не растворимы в воде и при водном выщелачивании полностью остаются в виде комплексных фтораммониевых солей в нерастворимом остатке вместе с $CaF_2$. Термогравиметрическое исследование взаимодействия этого нерастворимого остатка с сульфатом аммония приведено на рис. 2.

Из приведенной термограммы видно, что при нагревании исследуемой смеси при достижении температуры 260°С начинается убыль массы образца, которая продолжается до температуры 500°С. В данном температурном интервале наблюдается три процесса, протекающие с поглощением тепла: при 260-350, 350-390 и 400-500°С с максимальной скоростью при 335, 365 и 470°С, при этом два первых процесса частично накладываются друг на друга. Было установлено, что, как и в ранее рассмотренных случаях, начало убыли массы связано с выделением в газовую фазу аммиака в результате термического разложения $(NH_4)_2SO_4$ и образования гидросульфата аммония $NH_4HSO_4$. Продукты взаимодействия, полученные при температурах до 320°С, по данным рентгенофазового анализа содержали $CaF_2$, исходный комплексный фторид РЗЭ и сульфаты аммония в виде $(NH_4)_3H(SO_4)$ или $(NH_4)_2SO_4$ и $NH_4HSO_4$. При дальнейшем повышении температуры образовавшийся гидросульфат аммония вступает в реакцию с присутствующими в шихте фторидами с образованием двойных сульфатов, и продукт, выделенный при температуре 390°С, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь растворимых в воде двойных сульфатов аммония и кальция $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$ и аммония и РЗЭ $(NH_4)_3Ce(SO_4)_3$. Таким образом, в температурном интервале 340-385°С протекает конверсия фторида Са и комплексных фторидов РЗЭ в двой-

ные сульфаты. Взаимодействие для РЗЭ на этой стадии может быть представлено следующим уравнением:

$$NH_4CeF_4 + 3\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3Ce(SO_4)_3 + 4\ NH_3\uparrow + 4\ HF\uparrow. \quad (10)$$

Повышение температуры выше 390°С сопровождается выделением белого дыма, имеющего кислую реакцию, а продукт приобретает более светлый оттенок. В этих условиях во фторопластовом конденсаторе сублимировал продукт белого цвета, который по данным рентгенофазового анализа представлял собой $(NH_4)_2SO_4$. Таким образом, $(NH_4)_2SO_4$, выделяющийся при разложении двойных сульфатов до простых, при этих температурах разлагается на серный ангидрид, аммиак и воду, которые переходят в газовую фазу и затем сублимируют в холодном конденсаторе снова в виде $(NH_4)_2SO_4$. Продукт в реакционной зоне, выделенный при температуре 490°С, представляет собой смесь простых сульфатов элементов, присутствующих в исследуемом образце.

Водное выщелачивание продукта обработки титансодержащих концентратов смесью $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ при температурах 340-360°С сопровождается практически полным переходом продукта в раствор. Выпаренный до сухих солей фильтрат по данным рентгенофазового анализа представлял собой в зависимости от температуры проведения процесса вскрытия смесь фаз двойных сульфатов аммония и компонентов минерального сырья или их сульфатов и $NH_4HSO_4$. Полученные растворы имеют кислую реакцию с pH=1-2, при небольшом нагревании (до 50-60°С) раствор мутнеет и образуется мелкодисперсный осадок белого цвета, который по данным рентгенофазового анализа представляет собой $TiO_2$ в форме анатаза. Это связано с тем, что в этих условиях протекает процесс гидролиза соли титана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ с образованием диоксида титана [8]. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь фаз – $NH_4HSO_4$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$ или $(NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3$ с примесью $(NH_4)_3Ln(SO_4)_3$. Для извлечения РЗЭ из растворов широко используются методы ступенчатой нейтрализации. При осаждении гидроксидов лантаноидов из растворов значение pH начала осаждения гидроксидов РЗЭ колеблется от 6.95 (Y) до 7.82 (La). С другой стороны, значение pH начала осаждения гидроксида Ca составляет 10-11.

## Выводы

Проведенное исследование показало, что смесь гидродифторида $NH_4HF_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ можно рассматривать как новый реагент для вскрытия титансодержащего минерального сырья, обеспечивающий упрощение способа переработки данного вида сырья с выделением компонентов сырья в виде коммерчески востребованных соединений, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, регенерировать и возвращать в производство.

Вскрытие минерального сырья смесью $NH_4HF_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ протекает в две стадии: в интервале температур до 200°С используется способность $NH_4HF_2$ разрушать кристаллическую решетку минералов, с протеканием про-

цессов фторирования основных компонентов минерального сырья и образованием простых и комплексных фторидов, а в температурном интервале 300-380°С происходит конверсия образовавшихся фторидов в растворимые сульфаты.

## Список литературы


1 Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996 г., – 461 с. или С. 66-87.
2 Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году». Москва, 2016 г. С.187-197.
3 Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. -Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титансодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Журнал «Комплексное использование минерального сырья», 2016, Т. 460, № 2, С. 26-32.
4 Раков Э.Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНИТИ, 1988. 154 с
5 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Исследование возможности обесфторивания фторидов кальция и редкоземельных элементов сульфатом аммония // Журнал «Химическая технология», 2020, Т. 21, № 9, С. 395-402.
6 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Меркулов Е.Б., Иванников С.И., Николаев А.И. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидродифторидом аммония. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 422-428.
7 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.

# PROCESSING OF TITANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS USING AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE AND SULFATE

***Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E.***
Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
medkov@ich.dvo.ru

Currently, there are two main technologies for processing of titanium-containing concentrates in industry: sulfuric acid and chlorine, the main raw materials for which are rutile, ilmenite, and titanomagnetite [1]. However, the structure of domestic titanium-containing raw materials is distinguished by a large proportion of non-traditional sources, being simultaneously titanium-containing, inferior in titanium content to traditional types of titanium raw materials - ilmenite and rutile - and rare-metal raw materials, which requires the creation of new technical solutions [2].

Recently, more and more attention has been drawn towards methods that use ammonium hydrodifluoride as the reagent for processing mineral raw materials. It is especially beneficial to use this approach in the processing of polymetallic raw materials, since it allows expanding the range and depth of extraction of valuable components [3, 4]. When interacting with $NH_4HF_2$, oxygen-containing compounds of transitional and many non-transitional elements form ammonium fluoro- or oxofluorometallates, which are very convenient for processing, which, due to their physicochemical properties, ensure the solubility of products and the possibility of separating mixtures by sublimation [5]. It should be noted that during the fluorination of mineral raw materials with $NH_4HF_2$, sparingly soluble fluorides of some elements (calcium, magnesium, rare earth elements) can be formed. At the same time, as we have shown earlier [6], poorly soluble fluorides can be converted into more soluble compounds, sulfates, by solid-phase interaction with ammonium sulfate.

This report presents the results of a study of the possibility of using a mixture of ammonium hydrodifluoride and ammonium sulfate for processing titanium-containing raw materials with the extraction of all useful components from mineral raw materials and their isolation in the form of marketable products. The objects chosen for the study were ilmenite concentrate (Ariadnenskoye alluvial deposit, Primorsky Krai), perovskite, loparite and sphene concentrates ((Lovozerskoye deposit, Apatity). The main mineralogical composition of the studied concentrates was represented by the corresponding titanium minerals, hematite and quartz.

The thermogravimetric study of a mixture of $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ (Fig. 1) showed that heating is accompanied by thermal decomposition in the temperature range of 125–430°C and complete transition of the products into the gas phase.

X-ray phase analysis of the phases isolated at different temperatures showed that the first endothermic effect in the given thermogram refers to the melting of $NH_4HF_2$ ($t_{melt}$ = 126.2°C). When the mixture is heated further, a loss of weight is observed, which in the temperature range of 126-200°C is due to insignificant evaporation of $NH_4HF_2$. Above 200°C decomposition of $(NH_4)_2SO_4$ occurs with the release of ammonia and the formation of ammonium

hydrosulfate ($NH_4HSO_4$). The product isolated at 220°C was a mixture of $NH_4HF_2$, $NH_4HSO_4$, and $(NH_4)_2SO_4$ according to X-ray phase analysis. In the temperature range of 220-280°C, two endothermic effects are observed that overlap each other: boiling of $NH_4HF_2$ ($t_{boil}$ = 238°C), accompanied by decomposition into $NH_3$ and HF, and melting of $NH_4HSO_4$ ($t_{melt}$ = 251°C). A further increase in temperature is accompanied by two endothermic effects, which occur at a maximum rate at 330 and 425°C and are due to the gradual decomposition of ammonium hydrosulfate ($NH_4HSO_4$) into sulfuric anhydride, ammonia and water.

Thus, the thermogravimetric analysis of a mixture of $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ suggests that when titanium-containing raw materials are heated with a mixture of these two reagents, in the temperature range up to 200°C, the ability of $NH_4HF_2$ to destroy the crystal lattice of minerals with fluorination of the main components of mineral raw materials will be used, and in the temperature range of 300-450°C, we can expect the processes of conversion of the resulting fluorides into sulfates.

Mineral raw material samples were mixed with the processing reagent in various proportions by weight. The resulting mixture of concentrate and reagent in glassy carbon or platinum crucibles was placed in a muffle furnace-controller from Nabertherm GmbH (Germany) equipped with an electronic controller with a digital display. It was heated to a predetermined temperature and was held at that temperature for 4-6 h. To collect and analyze the products in the gas phase, the interaction was carried out in a nickel container with a fluoroplastic capacitor. The nickel container was placed in an electrically heated reactor, where temperature was adjusted using a VRT-2 high-precision temperature regulator. The weighed portions were 30–50 g.

TThe study showed that when samples of ilmenite, perovskite, loparite and sphene concentrates with a mixture of ammonium hydrodifluoride and ammonium sulfate are heated at temperatures up to 200 °C, fluorination of the components of the mineral raw material proceeds with the formation, according to the data of X-ray phase analysis, of simple and complex fluorides of the compositions: $(NH_4)_2TiF_6$, $CaF_2$, $(NH_4)_3FeF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$. The interaction at this stage can be represented by the following schemes:

$$FeTiO_3 + 6\ NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3FeF_6 + +(NH_4)_2TiF_6 + NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow; \quad (1)$$

$$CaTiO_3 + 3{,}5\ NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + +(NH_4)_2TiF_6 + 1{,}5\ NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow; \quad (2)$$

$$(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O_3 + 9\ NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_3NbOF_6 + +NaCeF_4 + CaF_2 + 4\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O\uparrow; \quad (3)$$

$$CaTiSiO_5 + 7\ NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + +(NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 + +NH_3\uparrow + 5\ H_2O\uparrow; \quad (4)$$

$$Fe_2O_3 + 6\ NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow 2\ (NH_4)_3FeF_6 + 3\ H_2O\uparrow; \quad (5)$$

$$SiO_2 + 3\ NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 2\ H_2O\uparrow. \quad (6)$$

A further increase in temperature is accompanied by the decomposition of ammonium sulfate $(NH_4)_2SO_4$ with the formation of ammonium hydrosulfate ($NH_4HSO_4$), which reacts with the resulting fluorides to obtain, according to X-ray phase

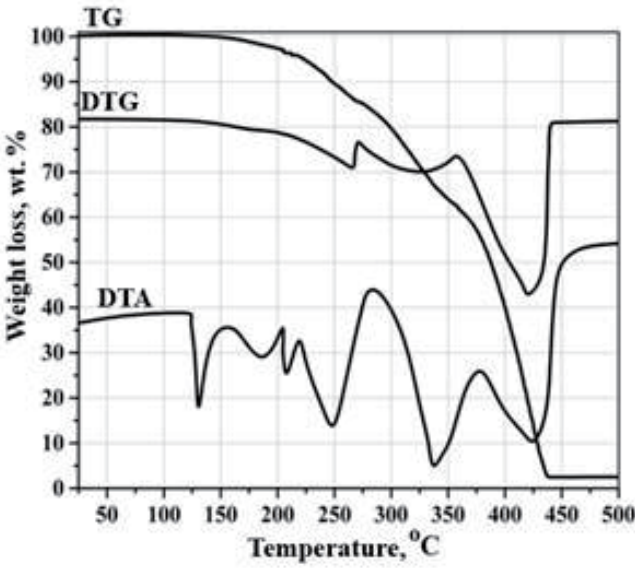



Figure 1 – Thermogram of a mixture of $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$.

analysis data, water-soluble double sulfates of the compositions: $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3$ and $NH_4Fe(SO_4)_2$. The interaction at this stage can be represented by the following schemes:

$$(NH_4)_2TiF_6 + 2\ (NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2TiO(SO_4)_2 + 4\ NH_3\uparrow + 6\ HF\uparrow. \quad (7)$$

$$(NH_4)_3FeF_6 + 2\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_4Fe(SO_4)_2 + 6\ NH_3\uparrow + 6\ HF\uparrow; \quad (8)$$

$$CaF_2 + 2\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ca(SO_4)_2 +$$
$$+ 2\ NH_3\uparrow + 2\ HF\uparrow. \quad (9)$$

Ammonium hexafluorosilicate $(NH_4)_2SiF_6$ does not react with $NH_4HSO_4$, but goes into the gas phase ($T_{sub}$=319 °C). It should also be noted that at these temperatures $NH_3$ and HF pass into the gaseous phase and are released according to the above equations. The sublimate of these gases can be collected in the form of ammonium fluorides and then reused in the cycle.

The concentrates treated with a mixture of $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ at a temperature of 360°C are homogeneous products with a grayish color, and in the case of ilmenite concentrate the product is lilac colored, and contain a mixture of water-soluble double sulfates according to X-ray diffraction analysis: $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, $NH_4Fe(SO_4)_2$ and $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$.

The distribution and types of REE compounds, which are present as impurities in perovskite and loparite mineral raw materials, were studied. Earlier we have established [7] that under conditions of processing of perovskite and loparite concentrates with ammonium hydrodifluoride, the fluorination of REE, contained as an impurity, proceeds with the formation of complex fluoroammonium salts of the general composition $NH_4LnF_4$, which are insoluble in water and, upon aqueous leaching, completely remain in the insoluble residue together with $CaF_2$ in the form of complex salts. The thermogravimetric study of the interaction of this insoluble residue with ammonium sulfate is shown in Figure 2.

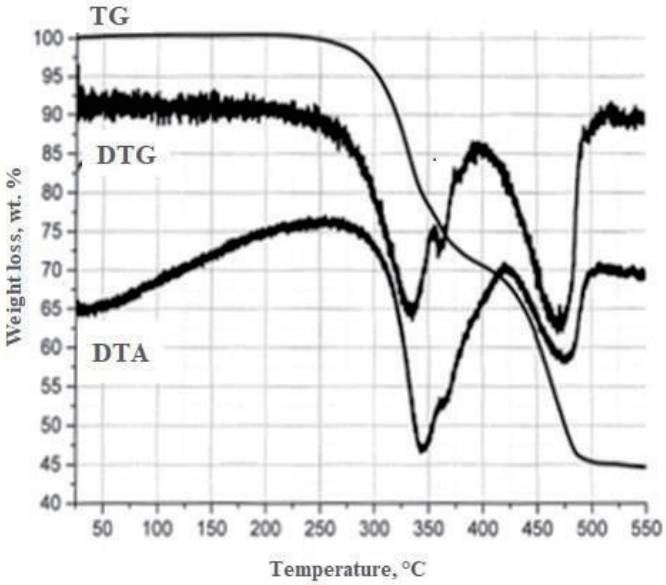



Figure 2 – Thermogram of a mixture of $CaF_2$, $NH_4CeF_4$ and $(NH_4)_2SO_4$.

From the given thermogram, it can be seen that when the mixture under study is heated, when the temperature reaches 260°C, the weight loss of the sample begins, which continues up to a temperature of 500°C. In this temperature range, three processes of heat absorption are observed: at 260-350, 350-390 and 400-500°C with a maximum rate at 335, 365 and 470°C; the first two processes partially overlap. It was found that, as in the previously considered cases, the onset of weight loss is associated with the release of ammonia into the gas phase as a result of thermal decomposition of $(NH_4)_2SO_4$ and the formation of ammonium hydrosulfate $NH_4HSO_4$. The reaction products obtained at temperatures up to 320°C, according to X-ray phase analysis, contained $CaF_2$, the initial complex rare-earth fluoride, and ammonium sulfates in the form of $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ or $(NH_4)_2SO_4$ and $NH_4HSO_4$. With a further increase in temperature, the formed ammonium hydrosulfate reacts with the fluorides present in the charge to form double sulfates, and the product isolated at a temperature of 390°C, according to X-ray phase analysis, was a mixture of water-soluble double ammonium and calcium sulfate $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$ and ammonium and REE sulfate $(NH_4)_3Ce(SO_4)_3$. Thus, in the temperature range of 340-385°C, the conversion of $CaF_2$ and complex REE fluorides into double sulfates proceeds. The interaction for REE at this stage can be represented by the following equation:

$$NH_4CeF_4 + 3\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3Ce(SO_4)_3 + 4\ NH_3\uparrow + 4\ HF\uparrow. \quad (10)$$

An increase in temperature above 390°C is accompanied by the release of white smoke, which has an acidic reaction, and the product acquires a lighter shade. Under these conditions, a white product sublimated in a sublimator, which, according to X-ray phase analysis, was $(NH_4)_2SO_4$. Thus, $(NH_4)_2SO_4$, released during the decomposition of double sulfates to simple ones, decomposes at these temperatures into sulfuric anhydride, ammonia and water, which pass into the gas phase and then sublimate in a cold condenser again in the form of $(NH_4)_2SO_4$. The product in the

reaction zone, isolated at a temperature of 490°C, was a mixture of only simple sulfates of the elements present in the test sample.

Water leaching of titanium concentrate treatment product by $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ mixture at 340-360°C is accompanied by almost complete product transfer into the solution. The filtrate evaporated to dry salts according to X-ray phase analysis is, depending on the temperature of the decomposition process, mainly a mixture of phases of double ammonium sulfates and components of mineral raw materials or their simple sulfates and $NH_4HSO_4$. The solutions obtained have an acidic reaction with pH=1-2, and become turbid when heated slightly (up to 50-60°C). A white precipitate is formed which, according to X-ray diffraction analysis, is $TiO_2$ in the anatase form. This is due to the fact that, under these conditions, the process of hydrolysis of the titanium salt $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ proceeds with the formation of titanium dioxide [8]. This method makes it possible to completely isolate titanium from the leaching solution. According to X-ray diffraction analysis, the resulting filtrate is a mixture of phases $NH_4HSO_4$ and $NH_4Fe(SO_4)_2$ or $(NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3$ with an admixture of $(NH_4)_3Ln(SO_4)_3$. Stepwise neutralization methods are widely used to extract REE from solutions. During the precipitation of lanthanide hydroxides from solutions, the pH of the onset of precipitation of REE hydroxides ranges from 6.95 (Y) to 7.82 (La). On the other hand, the Ca hydroxide precipitation start pH is 10-11.

## Conclusion

The study showed that a mixture of ammonium hydrodifluoride ($NH_4HF_2$) and ammonium sulfate ($(NH_4)_2SO_4$) can be considered as a new reagent for processing titanium-containing mineral raw materials which simplifies the method of processing this type of raw material with the isolation of raw material components in the form of commercially demanded compounds, and the reagents that are used to produce chemical processing, are regenerated and then reused in the cycle.

The decomposition of mineral raw materials with a mixture of $NH_4HF_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ proceeds in two stages: in the temperature range up to 200°C, the ability of $NH_4HF_2$ to destroy the crystal lattice of minerals is used, with the processes of fluorination of the main components of mineral raw materials and the formation of simple and complex fluorides, and in the temperature range of 300-380°C, the interaction of the resulting fluorides with $(NH_4)_2SO_4$ leads to the conversion of fluorides into soluble sulfates.

## References


1 Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya (Rare and scattered elements. Chemistry and technology). V 3-kh knigakh. Kniga II. S.S. Korovin (Ed.). 1996, Moscow, MISIS (in Russian), P. 66-87.

2 Gosudarstvennyi doklad "O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossiiskoi Federatsii v 2015" (On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2015). Moscow, 2016. P.187-197. (in Russian).

3 Melnichenko E.I. 2002, Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka (Fluoride processing of rare metal ores in the Far East), Vladivostok, Dalnauka. (in Russian).

4 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Nikolaev A.I. Kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego mineral'nogo syr'ya po ftoridnoi tekhnologii (Complex processing of non-traditional titanium-containing mineral raw materials using fluoride technology) // Zhurnal "Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya", 2016, V. 460, No. 2, P. 26-32. (in Russian).

5 Rakov E.G., 1988. Ftoridy ammoniya. Ser.: Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya (Ammonium Fluorides. Results of Science and Technology. Inorganic chemistry), 15. Moscow: VINITI. (in Russian).

6 Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. No 5. P. 996-1001.

7 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Merkulov E.B., Ivannikov S.I., Nikolaev A.I. 2016, Zh. Prikl. Khim. (Russ. J. Appl. Chem.) 89(4), 422. (in Russian).

8 Ripan R., Chetyanu I. 1972, Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov. (Inorganic chemistry. Chemistry of metals), V. 2, Moscow, Mir. (in Russian).

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.222-228

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

***Королькова И.В.*[1], *Жилин К.П.*[1], *Кондрасенко А.А.*[1,2]**
[1]Акционерное общество «Химико-металлургический завод», г. Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
korolkova@khmz.ru

В настоящее время литий является одним из самых востребованных в мире металлов, и это в первую очередь связано с «зеленой энергетикой», поскольку наиболее быстро растущая область его применения - это литийсодержащие аккумуляторы, хотя у данного металла имеется и множество других областей применения [1-4].

Главными источниками лития являются гранитные пегматиты, содержащие литиевые минералы (сподумен, лепидолит, петалит и др.), рассолы (салары) и гидроминеральное сырье [5-7]. Россия обладает значительными запасами лития и по их количеству занимает одно из ведущих мест в мире. Однако более 70 % ее балансовых запасов лития связаны с минеральным сырьем. Главным литийсодержащим минералом является сподумен $LiAl[Si_2O_6]$ [7-9].

Следует отметить, что все минералы, содержащие литий, характеризуются низким содержанием ценного компонента (0,25-3,0 %; чаще 1,0-1,5 %), что вызывает необходимость предварительного обогащения литиевого сырья. В результате получают концентраты минералов лития, в которых содержание ценного компонента в несколько раз больше, чем в чистом минерале. Для извлечения лития из концентратов может быть использовано большое число известных способов: серно-кислотных, известковых, сульфатных и др. [4,10]

Одним из альтернативных методов извлечения ценного компонента из минерального сырья является метод автоклавного выщелачивания, позволяющий извлекать литий в виде гидроксида [12-13]. Данный метод характеризуется достаточной простотой, а также значительно меньшим количеством стадий производства, в сравнении с сернокислотным методом.

Целью данных исследований являлось проведение тестовых испытаний по автоклавному выщелачиванию сподуменового концентрата Завитинского месторождения с содержанием лития 1,42 % (или 3,0 % в пересчете на $Li_2O$).

Перед проведением работ по вскрытию образцы сподуменового концентрата обжигались в муфельной печи при температуре 1100 °С в течение 1 часа. Данный процесс необходим для перехода а-сподумена в β-модификацию, из которой ценный компонент легче извлекается [4, 10]. Обожженный концентрат затем измельчался на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette до 1 мкм.

Автоклавное выщелачивание проводили в настольном минireакторе серии 5500 фирмы Parr (США), который представляет собой автоклав, емкостью

300 мл, с металлической лопастной мешалкой, с датчиком температуры и манометром, для фиксации давления внутри реактора.

Испытания проводили следующим образом: в автоклав помещались навеска обожженного сподуменового концентрата и выщелачивающий раствор. Отсчет времени реакции начинался после достижения необходимых температуры и давления. Полученная реакционная смесь представляла собой густую массу, которую подвергали фильтрации. В полученном фильтрате определение содержания лития выполняли на следующих спектрометрах: атомно-абсорбционном ICE 3300 (США) и эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой ICAP 7400 Duo (США).

В качестве выщелачивающих реагентов использовали содо-щелочной раствор, известь и гидроксид натрия:

## Автоклавное извлечение содо-щелочным раствором

Для проведения исследований использовали раствор объемом 100 мл, приготовленный путем совместного растворения гидроксида натрия и карбоната натрия (масса $Na_2CO_3$ составляла 10 г, NaOH – 21 г, с содержанием $Na_2O$ = 220 г/л). Навеска обожженного сподуменового концентрата составляла 10 г. Выщелачивание выполняли при температуре 220 °С (давление составляло 20 атм.) с интенсивностью перемешивания 350 об/мин в течение 4 часов. Условия проведения испытаний аналогичны приведенным в статье [11]. Достигнутая степень извлечения составляет 20 %. На основании данного факта был сделан вывод о неэффективности данного способа выщелачивания.

**Таблица 1 – Результаты выщелачивания сподуменового концентрата известью**

| № п/н | Время, ч | Температура, °С | Масса руды, г | Масса извести, г | Соотношение сподуменовый концентрат: известь | Соотношение Ж:Т | Степень извлечения Li из руды, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 220 | 10 | 12 | 1,0 : 1,20 | 5:1 | 75 |
| 2 | 4 | 220 | 10 | 10 | 1,0 : 1,00 | 5:1 | 84 |
| 3 | 4 | 220 | 10 | 8 | 1,0 : 0,80 | 5:1 | 42 |
| 4 | 4 | 220 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 34 |
| 5 | 4 | 220 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 4:1 | 58 |
| 6 | 4 | 220 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 51 |
| 7 | 6 | 230 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 39 |
| 8 | 6 | 230 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 36 |

Таблица 2 – Результаты выщелачивания сподуменового концентрата известью раствором гидроксида натрия

| № п/п | Время, ч | Масса руды, г | Масса извести, г | Соотношение сподуменовый концентрат: известь | Концентрация раствора NaOH, г/л | Объем раствора NaOH, л | Степень извлечения Li из руды, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 50 | 0,14 | 32,5 |
| 2 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 100 | 0,14 | 76,3 |
| 3 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 150 | 0,14 | 85,4 |
| 4 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 80 | 0,15 | 35,1 |
| 5 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 100 | 0,15 | 91,7 |
| 6 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 120 | 0,15 | 93,0 |
| 7 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 80 | 0,16 | 38,0 |
| 8 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 100 | 0,16 | 92,1 |
| 9 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 120 | 0,16 | 96,4 |
| 10 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 150 | 0,16 | 97,6 |

### Автоклавное извлечение известью

Для проведения испытаний использовалась порошкообразная известь производства АО «ХМЗ» с активностью не менее 90 %. В автоклав помещалась навеска обожженного сподуменового концентрата, массой 10 г, добавлялась навеска извести (12, 10 и 8 г), после чего приливалась дистиллированная вода объемом 100 мл (Т:Ж = 1:5). Условия проведения эксперимента аналогичны описанным выше. Результаты испытаний автоклавного выщелачивания известью приведены в Таблице 1 (п/н 1-3).

На основании приведенных выше данных, можно сделать вывод, что автоклавное выщелачивание сподуменового концентрата эффективнее проводить с использованием извести. Степень извлечения достигает более 80 % при массовом соотношении концентрат : известь = 1:1. Однако, полученные в результате испытаний растворы гидроксида лития имеют низкую концентрацию (менее 10 г/л). При уменьшении соотношения Ж:Т до 4, степень извлечения лития снижается до 57 % и меньше, а увеличение температуры и времени процесса не оказывают существенного влияния на степень извлечения (Таблица 1).

### Автоклавное извлечение раствором гидроксида натрия

Выполнение автоклавного выщелачивания в присутствии раствора гидроксида натрия, проводили в аналогичных ранее описанным условиях (Ж:Т = 4:1, температура – 220 ºС, время реакции 4 часа). В реактор добавляли раствор гидроксида натрия различной концентрации. Результаты экспериментов приведены в Таблице 2.

Как видно из представленных выше данных выполнение выщелачивания обожженного сподуменового концентрата известью в присутствии раствора гидроксида натрия наиболее эффективно. Степень извлечения лития достигает более 90 %.

В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что вскрытие сподуменового концентрата методом автоклавного выщелачивания возможно. Наиболее перспективным для проведения дальнейших исследований является проведение процесса в присутствии раствора гидроксида натрия. Максимальное извлечение лития из обожженного сподуменового концентрата происходит при извлечении раствором гидроксида натрия с концентрацией не менее 100 г/л.

### Список литературы


1 Усова Т.Ю., Михеева Е.Д. Минеральные ресурсы России. 2018. № 1. С. 73-79.
2 Пат. 2741723 РФ, МКИ C01D 15/00, C22B 26/12, C25C 3/02. Способ получения металлического лития и установка для его осуществления.
3 Пат. 2034909 РФ, МПК C10M 169/04, C10M 105/34, C10M 117/02, C10M 117/04, C10M 137/10, C10M 159/18, C10N 30/06. Пластичная смазка.
4 Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технологии. М.: Атомиздат, 1960. 199 с.
5 Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Загорский В. Е. и др. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири. Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 1.С.3-20.
6 Коцупало Н. П., Рябцев А. Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Изд-во "ГЕО", 2008. 290 с.
7 Т. С. Юсупов, В. П. Исупов, А. Г. Владимиров и др. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 6, С. 144-150.
8 Курков А.В., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г., Рогожин А.А. Разведка и охрана недр. 2018. № 9. С. 44-52
9 Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. Индустриальная экономика. 2022. Т. 1. № 2. С. 57-68
10 Плющев В.Е., Степин Б.А. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970.174 с.
11 Chen Y. и др. Hydrometallurgy. 2011. Т. 109. № 1–2. С. 43–46.
12 Kuang G. и др. AMR. 2012. Т. 524–527. С. 2011–2016.

# Lithium extraction from spodumene concentrate by hydrothermal leaching

*Korolkova I.V.*[1], *Zhilin K.P.*[1], *Kondrasenko A.A.*[1,2]
[1]Joint Stock Company «Chemical Metallurgical Plant», Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
korolkova@khmz.ru

Since «green energy» trends become priority active development of lithium batteries is stimulated. This and other areas of lithium application justify its high demand in the world [1-4].

Hardrock pegmatites (spodumene, lepidolite, petalite etc.), salar brines and underground waters are the main sources of lithium [5-7]. Russian Federation holds one of the leading places having considerable lithium reserves. However, over 70 % of the reserves are associated with mineral resources. Among these resources spodumene $LiAl[Si_2O_6]$ is the most abundant lithium mineral [7-9].

It worth noting that all lithium minerals are characterized with low target element content (0.25-3.0 %, 1.0-1.5 % in average). This causes the need of raw materials beneficiation to produce ore concentrates with lithium content several times greater. Lithium can be extracted from mineral concentrates by several ways: sulfuric acid leaching process, lime or sulfates sintering etc. [4,10]

Hydrothermal leaching is one of the alternative methods to extract lithium in the form of hydroxide [12-13]. This method is relatively simple and has fewer stages compared to sulfuric acid extraction process.

Our research is focused on trial autoclave leaching of spodumene concentrate from Zavita deposits (1.42% lithium or 3.0% $Li_2O$).

All samples were calcined in the muffle furnace at 1100 $^0$C within 1 hour before hydrothermal treatment. This stage was crucial for a-spodumene transformation into b-form from which lithium is much easier extracted [4, 10]. Calcined concentrate was ground to -1 mm by ball milling (Fritsch Pulverisette).

Parr 5500 minireactor (USA) with 300 mL volume, equipped with mechanical stirrer, pressure gauge and thermosensor was used for autoclave leaching.

All trial runs were done according to the same procedure: weighted concentrate was placed into autoclave filled with leaching solution. Reaction time countdown started at the moment of temperature and pressure rise to the target values. Produced thick reaction mixtures was filtered and screened for lithium content using atomic absorption (ICE 3300, USA) and atomic emission with inductively coupled plasma (ICAP 7400 Duo, USA) spectrometers.

Caustic soda and soda ash, lime and lime-caustic soda mixtures were used as the leaching solutions.

Hydrothermal treatment by caustic soda and soda ash 100 mL of Leaching solution prepared from soda ash and caustic soda ($Na_2CO_3$ 10 g, NaOH – 21 g, total $Na_2O$ = 220 g/L) and 10 g of spodumene concentrate were placed into reactor. Leaching proceeded at 220 $^0$C and 20 bar pressure with agitation at 350 rpm during 4 hours. These conditions were similar to the published by previous researchers [11]. Achieved 20 % extraction rate demonstrate low efficiency of this leaching method.

**Table 1 – Aggregated data for hydrothermal lime leaching experiments**

| Run | Experiment time, hrs | Temperature, °C | Concentrate mass, g | Lime mass, g | Concentrate to lime mass ratio | Liquid to solid ratio | Li extraction rate, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 220 | 10 | 12 | 1,0 : 1,20 | 5:1 | 75 |
| 2 | 4 | 220 | 10 | 10 | 1,0 : 1,00 | 5:1 | 84 |
| 3 | 4 | 220 | 10 | 8 | 1,0 : 0,80 | 5:1 | 42 |
| 4 | 4 | 220 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 34 |
| 5 | 4 | 220 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 4:1 | 58 |
| 6 | 4 | 220 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 51 |
| 7 | 6 | 230 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 39 |
| 8 | 6 | 230 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 36 |

**Table 2 – Aggregated data for hydrothermal caustic soda-lime mixture leaching experiments**

| Run | Experiment time, hrs | Concentrate mass, g | Lime mass, g | Concentrate to lime mass ratio | NaOH concentration, g/L | NaOH solution volume, L | Li extraction rate, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 50 | 0,14 | 32,5 |
| 2 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 100 | 0,14 | 76,3 |
| 3 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 150 | 0,14 | 85,4 |
| 4 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 80 | 0,15 | 35,1 |
| 5 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 100 | 0,15 | 91,7 |
| 6 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 120 | 0,15 | 93,0 |
| 7 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 80 | 0,16 | 38,0 |
| 8 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 100 | 0,16 | 92,1 |
| 9 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 120 | 0,16 | 96,4 |
| 10 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 150 | 0,16 | 97,6 |

## Hydrothermal treatment by lime slurry

Ground quicklime (JSC «CMP», 90 % activity) was used in tests. 10 Grams of calcined spodumene concentrate was placed into reactor along with varied quicklime weights (12, 10, and 8 g), 100 mL distilled water was added to achieve liquid to solid ratio 5:1. Other reaction conditions are identical to previous experiments. Results of leaching experiments are provided in Table 1 (runs 1-3).

According to the experiment results it is evident, that hydrothermal leaching with lime slurry is effective. Typical extraction rates are greater than 80 % at concentrate : lime ratio = 1:1. Lithium hydroxide solutions acquired after this treatment have low concentrations (less than 10 g/L). Runs with liquid to solid ratio to 4 had extraction rates lowered to 57 % and less without detectable effects of raised temperature or experiment time (Table 1).

## Hydrothermal treatment with caustic soda

Autoclave leaching with sodium hydroxide was studied at conditions similar to previous leaching experiments (L:S = 4:1, temperature – 220 ºC, reaction time 4 hours). Leaching reactor was filled with varied sodium hydroxide content. Experiments data provided in Table 2.

It can be deduced from these results that treatment of calcined spodumene concentrate with mixtures of caustic soda and lime is the most efficient approach with extraction rate exceeding 90 %.

It was shown in the set of trial experiments that spodumene concentrate can be effectively leached by alkaline hydrothermal treatment. The process utilizing sodium hydroxide remains the most perspective one. Maximum achieved lithium extraction rates were met at NaOH concentrations not less than 100 g/L.

## References


1 Usova T. Yu., Miheeva E. D., Mineral resources in Russia 2018. (1). pp. 73-79. (In Russ.)
2 Pat. RU 2741723 C2, 2021. (In Russ.).
3 Pat. RU 2034909 C1, 1996. (In Russ.).
4 Ostroushko Yu. I., Buchikhin P. I., Alekseeva V. V., Naboyshchikova T. F., Kovda G. A., Shelkova S. A., Alekseeva R. N.,Makovetskaya M. A., Lithium, Its Chemistry and Technologies, Atomizdat, Moscow, 1960. P. 157–164. (In Russ.).
5 Vladimirov A. G., Lyakhov N. Z., Zagorskiy V. E. Lithium deposits of spodumene pegmatites in Siberia. Chemistry for Sustainable Development. 2012. V.20. (1), pp.3-20. (In Russ.)
6 Kotsupalo N. P., Ryabtsev A. D. Chemistry and technology of lithium compounds production from lithium-rich hydromineral sources. Novosibirsk: GEO, 2008, P.290. (In Russ.).
7 Usupov T. S., Isupov V. P., Vladimirov A. G. Et al. Physico-technical problems in valuable minerals processing. 2014, (6), P. 144-150. (In Russ.)
8 Kurkov A. V., Anufrieva S. I., Lihnikevich E. G., Rogozhin A. A., Exploration and preserving of mineral resources. 2018, (9), P.44-52. (In Russ.)
9 Sarkarov R. A., Belan S. I., Gyseinov N. M., Industry economics, 2022, V.1(2), P. 57-68. (In Russ.)
10 Plushchev V. E., Stepin B. A., Chemistry and Technology of Lithium, Rubudium and Caesium Compounds, Khimiya, Moscow, 1970. P. 226–276. (In Russ.).
11 Chen Y. et al Hydrometallurgy. 2011. V. 109(1–2) pp. 43–46.
12 Kuang G. et al AMR. 2012. V. 524–527. pp. 2011–2016.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.229-249

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

***Курдюмов В.Р.***[1], ***Тимофеев К.Л.***[1,2], ***Субботина И.Л.***[1], ***Воинков Р.С.***[1,2], ***Краюхин С.А.***[2]
[1] АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия
[2] НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия
vasily.kurdyumov@gmail.com

## Введение

Очистка сточных вод промышленных предприятий – безусловно, всегда актуальная задача, поскольку от ее успешного решения зависит не только состояние хрупких водных экосистем, но и продовольственная безопасность, а также здоровье населения. Однако, если в развитых странах проблема очистки стоков обстоит не так остро ввиду жесткого контроля со стороны государства, высокой степени экологической осознанности общества и собственников промышленных предприятий, то в развивающихся странах ее решению не уделяется должного внимания. Например, в России из 19 млрд. м$^3$ сточных вод, ежегодно сбрасываемых в водоемы, очищенными в достаточной мере являются лишь около 2 млрд. м$^3$. Это является следствием использования устаревших технологий, изношенного оборудования, а также дефицита квалифицированных кадров в области водоочистки.

АО «Уралэлектромедь» – один из лидеров по внедрению актуальных природоохранных и ресурсосберегающих технологий. Компетенции специалистов предприятия позволяют осуществлять разработку технологических решений в области водоочистки и оборотного водоснабжения для металлургических и горно-обогатительных активов в структуре материнской компании – ОАО «УГМК». В данной работе описаны наиболее интересные проекты, разработанные инженерами АО «Уралэлектромедь» совместно с «Техническим университетом УГМК». Каждому из них предшествовали стадии лабораторных исследований, опытно-промышленных испытаний, подготовки технологического регламента и технико-экономического обоснования. Представленные решения разделены на 4 категории:

1. очистка шахтных и подотвальных вод;
2. очистка дренажных и ливневых вод;
3. очистка продувочных вод оборотных циклов;
4. переработка высокоминерализованных стоков.

## Очистка шахтных и подотвальных вод

Шахтные и подотвальные воды горно-обогатительных предприятий, занимающихся добычей медных руд, зачастую характеризуются значительными содержаниями меди, поэтому их очистку целесообразно начинать с цементационного извлечения металла, что позволяет не только снизить содержание вредной для окружающей среды примеси, но и получить ценный медьсодержащий осадок, пригодный для пирометаллургической переработки.

Рисунок 1 – Технология цементационного извлечения меди из подотвальных вод, разработанная для АО «Святогор»

На одном из месторождений Северного медно-цинкового рудника АО «Святогор» (Североуральский ГО, Свердловская обл.) на этапе внедрения находится технология цементационного извлечения меди из подотвальных вод с использованием железной стружки, схематично представленная на рисунке 1. От других подобных технологий она отличается уникальной конструкцией барабанного цементатора: в отношении материала исполнения, конфигураций его проточной части и приводной системы. Разработанный аппарат характеризуется низкой стоимостью, прост в монтаже и обслуживании. Технология обеспечивает выход меди в цементный осадок до 93%, а среднее содержание меди в нем составляет 45%.

Альтернативой является проект, разработанный для АО «Урупский ГОК» (пос. Медногорский, Карачаево-Черкесия), занимающегося добычей медноколчеданных руд, позволяющий достичь более глубокого извлечения меди из подотвальных, шахтных вод предприятия и предполагающий использование доступного, дешевого материала-цементатора – железа прямого восстановления (ЖПВ). Принципиальная схема технологии изображена на рисунке 2. Высокое извлечение и концентрирование меди обеспечивает 2-стадийная цементация в аппарате колонного типа и агитаторах: выход меди в осадок достигает 97%, а ее среднее содержание в последнем составляет 60%. Остаточная концентрация металла в воде перед нейтрализацией ниже в 5-10 раз по сравнению с вариантом на рисунке 1: <10 мг/дм$^3$.

Для АО «Сафьяновская медь» (г. Реж, Свердловская обл.), специализирующегося на добыче медноколчеданных руд, была разработана комплексная технология очистки кислых шахтных (карьерных) и подотвальных вод, основными загрязняющими веществами в которых являются медь, цинк, железо и алюминий. Указанные воды в количестве 490 тыс. м$^3$/год перерабатываются по традиционной технологии нейтрализации известковым молоком, но для достижения значений ПДК$_{\text{РЫБ-ХОЗ}}$ требуется большая глубина их очистки. Исходя из состава и особенностей исходной и нейтрализованной воды был выбран и обоснован оптимальный способ, основанный на сорбционном извлечении остаточных количеств металлов (преимущественно цветных) с использованием ионоо-

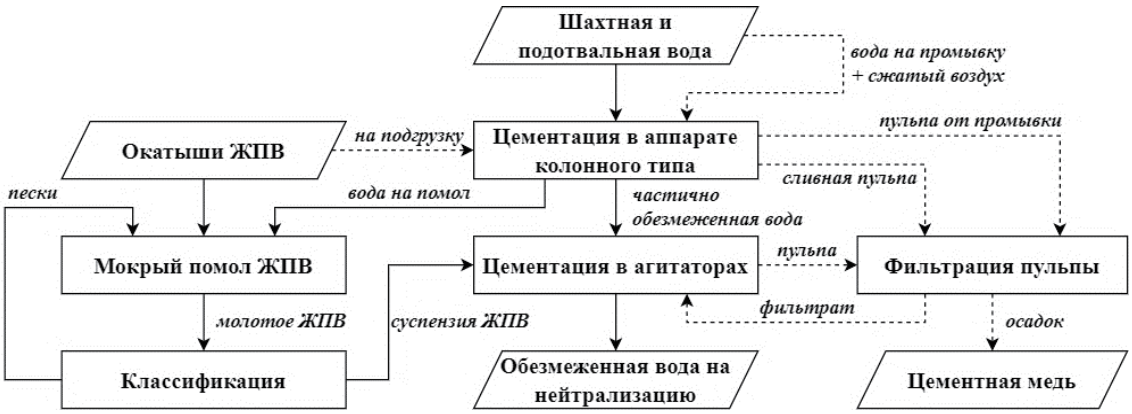



Рисунок 2 – Технология цементационного извлечения меди из шахтных и подотвальных вод, разработанная для АО «Урупский ГОК»

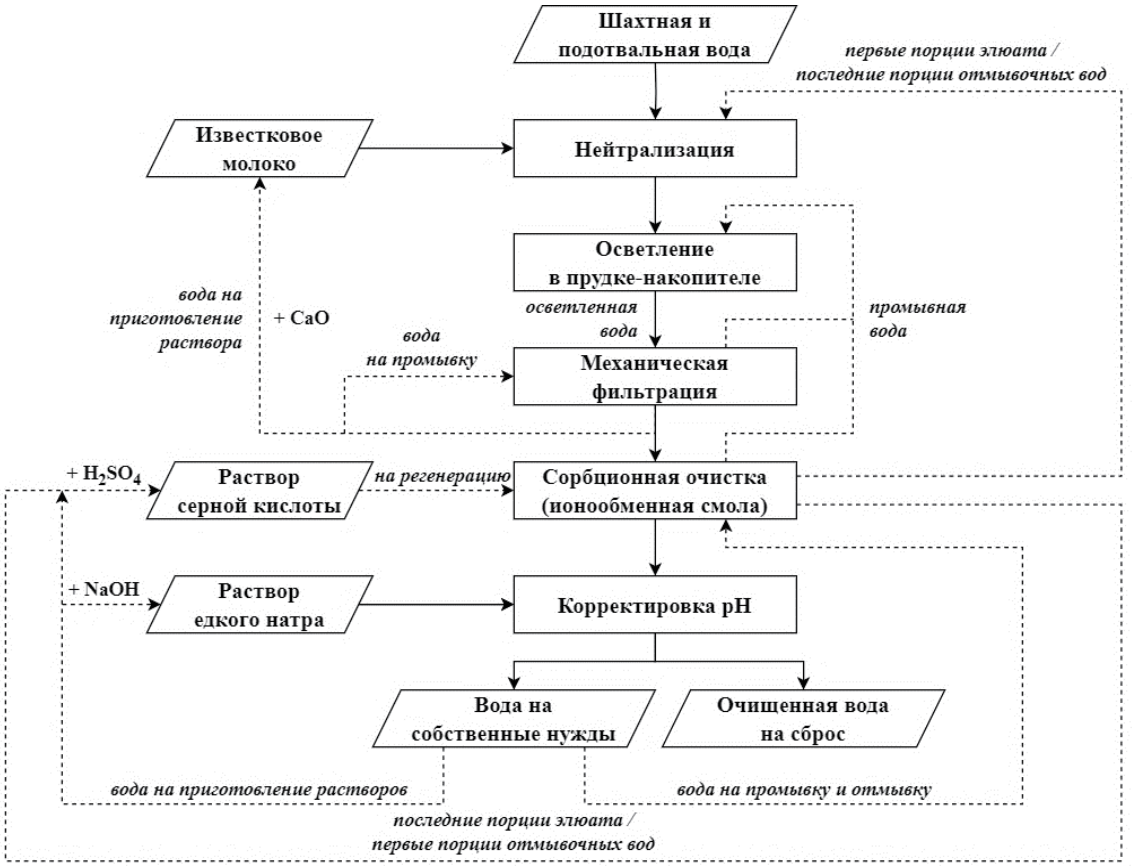



Рисунок 3 – Технология комплексной очистки шахтных и подотвальных вод, разработанная для АО «Сафьяновская медь»

бменной смолы с иминодиуксусными функциональными группами (Lewatit MonoPlus TP 207, Purolite S930 или подобных). В перспективе возможна реализация технологии цементационного извлечения меди из подотвальных вод предприятия перед нейтрализацией по одной из представленных ранее схем.

Принципиальная схема технологии комплексной очистки шахтных и

подотвальных вод АО «Сафьяновская медь» представлена на рисунке 3. Заявленная технология позволяет достичь следующего качества очищенной воды: Cu <0,005 мг/дм$^3$, Zn <0,01 мг/дм$^3$, Fe и Al <0,05 мг/дм$^3$, Ca ~400 мг/дм$^3$, Mg ~100 мг/дм$^3$, pH 6,5-8,5.

## Очистка дренажных и ливневых вод

Для филиала «Производство сплавов цветных металлов» («ПСЦМ») АО «Уралэлектромедь» (пос. Верх-Нейвинский, Свердловская обл.), специализирующегося на выпуске чистого свинца и его сплавов, были предложены решения по модернизации существующей технологии очистки дренажных и ливневых вод до уровня нормативов допустимого сброса (НДС) с перспективой достижения значений ПДК$_{РЫБ-ХОЗ}$. Годовой объем их поступления – до 350 тыс. м$^3$/год. Основными загрязняющими веществами в указанных видах вод являются железо, марганец, цинк, свинец и нефтепродукты, привносимые в результате инфильтрации вод через техногенный грунт и смыва производственной пыли с территории промышленной площадки. Их удаление предполагается осуществлять путем обработки воды перманганатом калия, с ее последующей фильтрацией через серию фильтров с песком, антрацитом и алюмосиликатным минеральным сорбентом (КФГМ-7 или подобным).

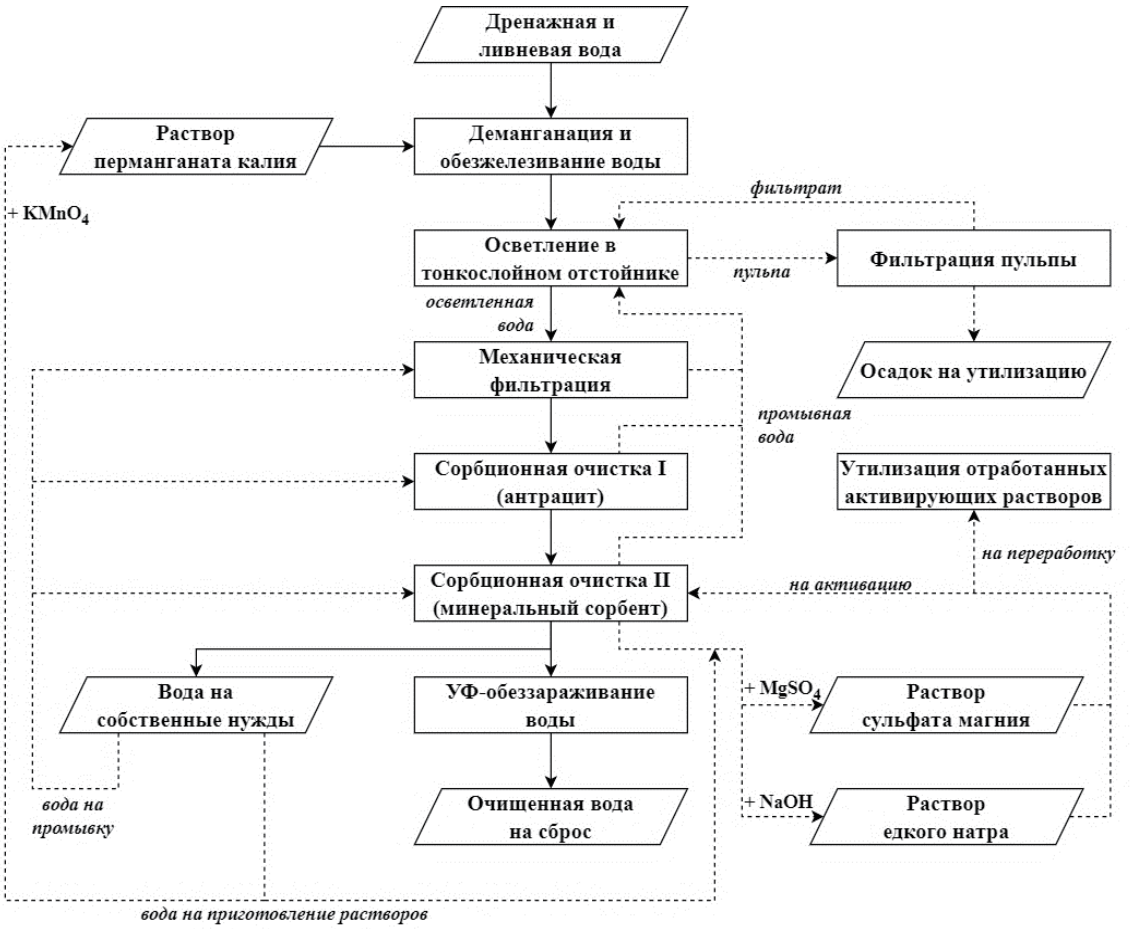



Рисунок 4 – Технология комплексной очистки дренажных и ливневых вод, разработанная для филиала «ПСЦМ» АО «Уралэлектромедь»

Принципиальная схема технологии комплексной очистки дренажно-ливневых вод филиала «ПСЦМ» АО «Уралэлектромедь» изображена на рисунке 4. Представленные решения позволяют достичь следующего качества очистки: Fe <0,1 мг/дм$^3$, Mn <0,05 мг/дм$^3$, Zn и Pb <0,005 мг/дм$^3$, нефтепродукты <0,02 мг/дм$^3$, pH 7,5-8,1.

Примером разработки технологических решений по очистке стоков с применением баромембранных методов служит проект комплексной переработки дренажных и ливневых вод филиала «Производство полиметаллов» («ППМ») АО «Уралэлектромедь» (г. Кировград, Свердловская обл.), выпускающего черновую медь. Годовой объем образования данных вод – до 220 тыс. м$^3$/год. Их состав характеризуется достаточно высокими содержаниями меди, цинка, железа, мышьяка и солей. Помимо традиционных реагентных методов очистки технология включает в себя ультрафильтрацию и две ступени обратного осмоса, что, в конечном итоге, позволя-

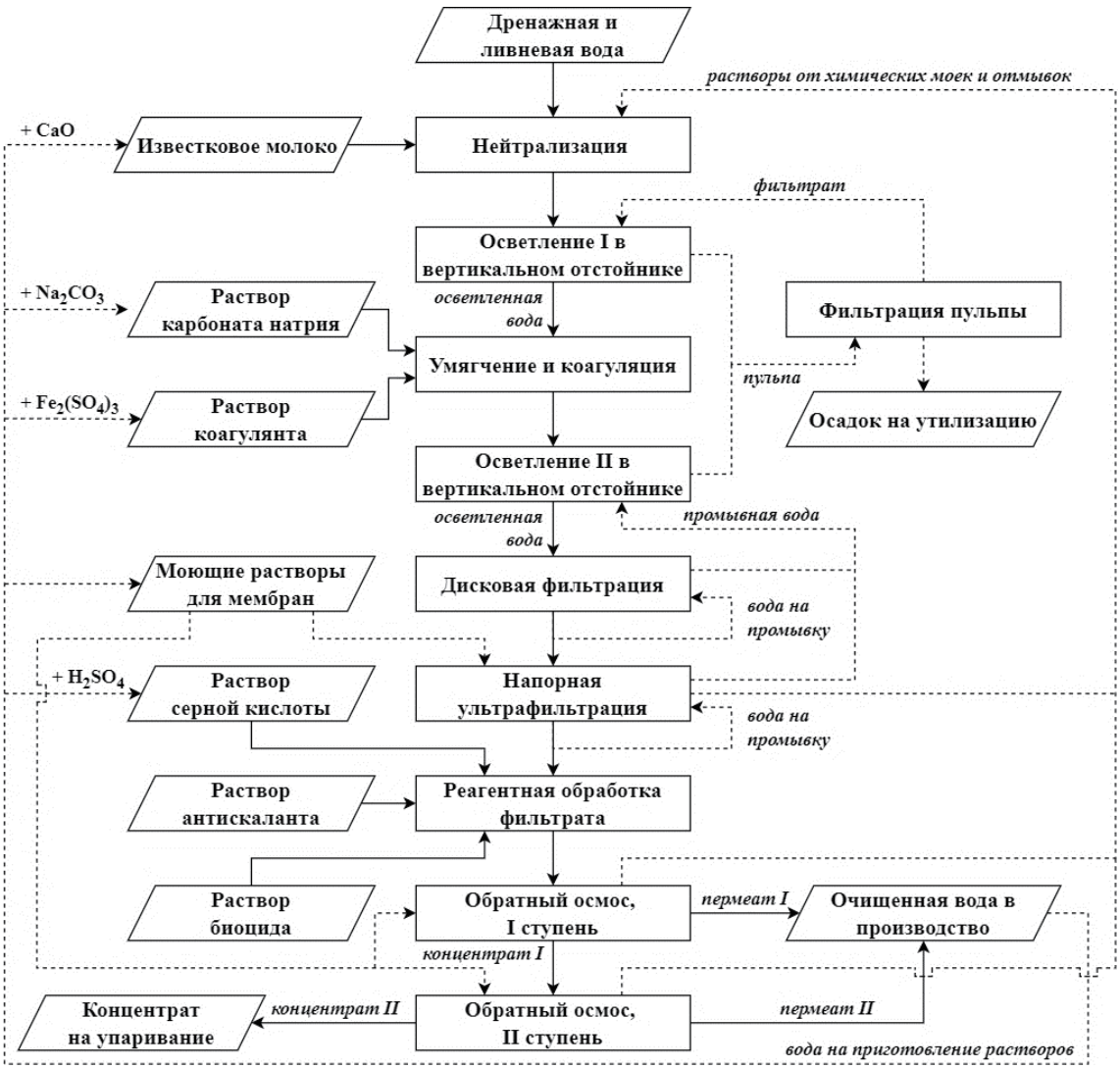



Рисунок 5 – Технология комплексной очистки дренажных и ливневых вод, разработанная для филиала «ППМ» АО «Уралэлектромедь»

ет получить практически обессоленную воду, пригодную для использования в производстве вместо технической (в частности, для химводоочистки).

Принципиальная схема технологии комплексной очистки дренажно-ливневых вод филиала «ППМ» АО «Уралэлектромедь» приведена на рисунке 5. Достижимы следующие показатели качества очищенной воды: Cu и Zn <0,010 мг/дм$^3$, Fe и As <0,005 мг/дм$^3$, общая жесткость <0,2 °Ж, солесодержание 20-50 мг/дм$^3$, pH 6,0-7,0.

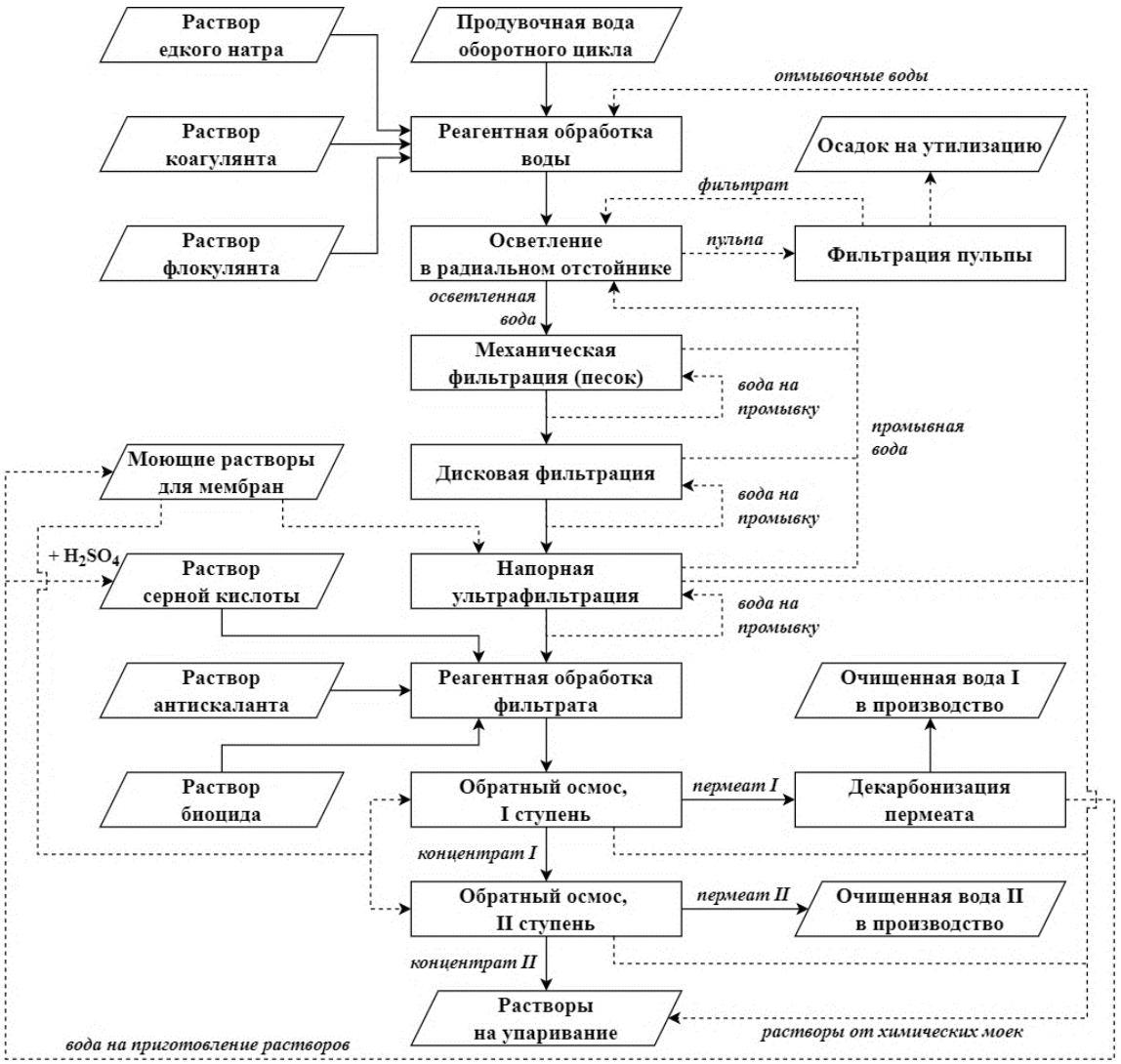



Рисунок 6 – Технология комплексной очистки продувочных вод оборотного цикла, разработанная для основной промплощадки АО «Уралэлектромедь»

## Очистка продувочных вод оборотных циклов

Для филиала «Производство полиметаллов» предполагается также внедрение технологии очистки продувочных вод оборотных циклов совместно с некоторыми видами солоноватых стоков общим объемом до 200 тыс. м$^3$/год. В целом схема переработки данных сточных вод подобна представленной на рисунке 5, однако, поскольку содержание ионов тяжелых металлов, железа и мышьяка, а также уровень жесткости в них меньше по сравнению с дренажными и ливневыми водами, то их реагентную обработку целесообразно осуществлять иным образом: в первую очередь – умягчение раствором карбоната натрия, далее – введение растворов щелочи и коагулянта. Качество очищенной воды также позволяет использовать ее на производстве (в частности, для химводоочистки): Cu и Zn <0,005 мг/дм$^3$, Fe и As <0,005 мг/дм$^3$, общая жесткость <0,1 °Ж, солесодержание 10-40 мг/дм$^3$, pH 6,0-7,0. Это в совокупности с внедрением технологии очистки дренажно-ливневых вод позволит не только осуществить переход предприятия на бессточный режим работы, но и существенно сократить потребление подпиточной воды.

На основной промышленной площадке АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.), специализирующейся на пиро- и электрометаллургическом рафинировании меди, производстве готовой продукции из нее, осуществлена модернизация технологии очистки продувочных вод грязного оборотного цикла предприятия совместно с малозагрязненными сточными водами общим объемом около 110 тыс. м$^3$/год. Основными вредными примесями в них являются медь, никель, цинк, железо, мышьяк и нефтепродукты. Достижение высокой эффективности очистки также обеспечивается использованием баромембранных методов, которые в последнее время все чаще находят применение на металлургических предприятиях. Это обусловлено, с одной стороны, постепенным ужесточением нормативов допустимого сброса загрязняющих веществ (в особенности, цветных металлов) в водоемы, а с другой – потребностью в более глубокой очистке воды (в особенности в снижении значений общей жесткости и солесодержания) перед использованием в существующих производственных процессах при бессточном режиме работы.

Принципиальная схема модернизированной технологии комплексной очистки продувочных вод АО «Уралэлектромедь» приведена на рисунке 6. Ее особенностью является то, что пермеат с первой ступени обратного осмоса направляется на получение деионизованной воды, а со второй – на получение химочищенной. Фактические средние показатели качества пермеата с первой ступени: Cu 0,010 мг/дм$^3$, Zn 0,015 мг/дм$^3$, Ni и As <0,005 мг/дм$^3$, Fe <0,01 мг/дм$^3$, общая жесткость 0,15 °Ж, солесодержание 8 мг/дм$^3$, pH 6,8. Аналогичные показатели качества пермеата второй ступени: Cu 0,010 мг/дм$^3$, Zn 0,020 мг/дм$^3$, Ni и As <0,005 мг/дм$^3$, Fe <0,01 мг/дм$^3$, общая жесткость 0,15 °Ж, солесодержание 23 мг/дм$^3$, pH 7,0.

## Переработка высокоминерализованных сточных вод

Применение баромембранных и ионнообменных технологий очистки сточных вод, как наиболее эффективных, приводит к получению дополнительных

растворов с высоким солесодержанием, которые также требуют переработки. Однако, если элюаты зачастую можно направить в начало технологической схемы очистки стоков, где происходит их нейтрализация и разбавление, то концентраты обратного осмоса практически безальтернативно подлежат упариванию с выводом солей в виде твердого отхода.

Поскольку для перехода филиала «ППМ» АО «Уралэлектромедь» на бессточный режим работы предполагается внедрение баромембранных технологий, то в дополнение к проектам по очистке дренажно-ливневых и продувочных вод оборотных циклов была разработана технология утилизации концентратов с установок обратного осмоса путем упаривания последних, рассчитанная на годовой объем их поступления 22 тыс. м$^3$/год. Оптимальное решение, в т.ч. с точки зрений экономии пара, – 3-корпусная выпарная установка: первые два корпуса – с падающей пленкой раствора, третий – с принудительной циркуляцией.

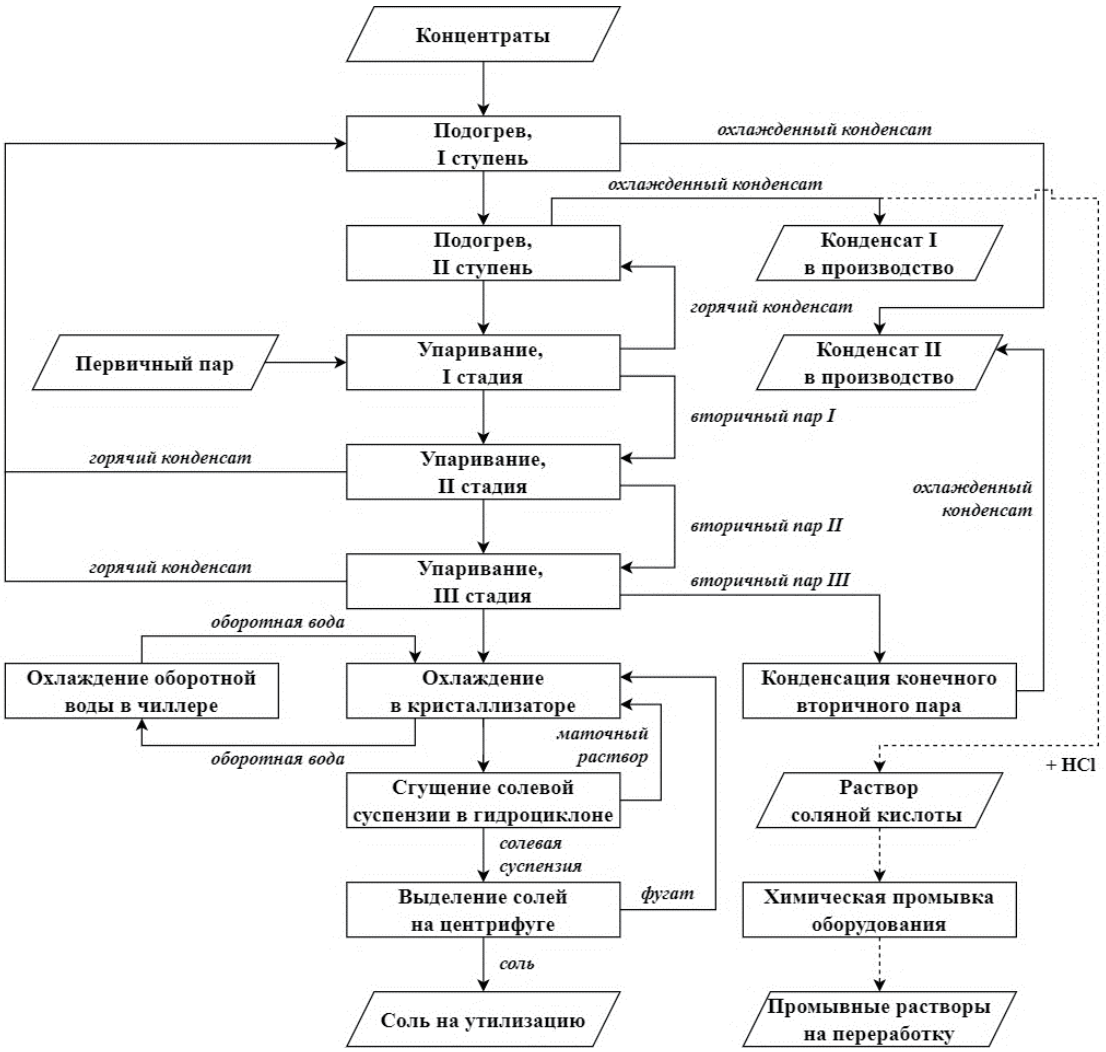



Рисунок 7 – Технология упаривания концентратов обратного осмоса, разработанная для филиала «ППМ» АО «Уралэлектромедь»

Принципиальная схема технологии упаривания концентратов с установок обратного осмоса филиала «ППМ» изображена на рисунке 7. Охлажденные конденсаты первичного пара с солесодержанием <2 мг/дм$^3$ планируется направить в котельную на генерацию пара, а охлажденные конденсаты вторичного пара с солесодержанием <10 мг/дм$^3$ – на получение химочищенной воды. Соли подлежат утилизации в качестве отхода IV класса опасности.

При увеличении объемов выпуска готовой продукции, диверсификации производства многие промышленные предприятия, располагающие выпарным оборудованием для утилизации технологических растворов, сталкиваются с дефицитом выпарных мощностей. Их расширение может потребовать значительных капитальных вложений, поэтому одним из вариантов решения проблемы представляется снижение объема поступающих растворов за счет их предварительного концентрирования с применением обратного осмоса.

Подобное решение в настоящее время внедряется на основной промплощадке АО «Уралэлектромедь» для слабощелочных растворов, образующихся в технологии производства сульфата никеля в количестве около 27 тыс. м$^3$/год.

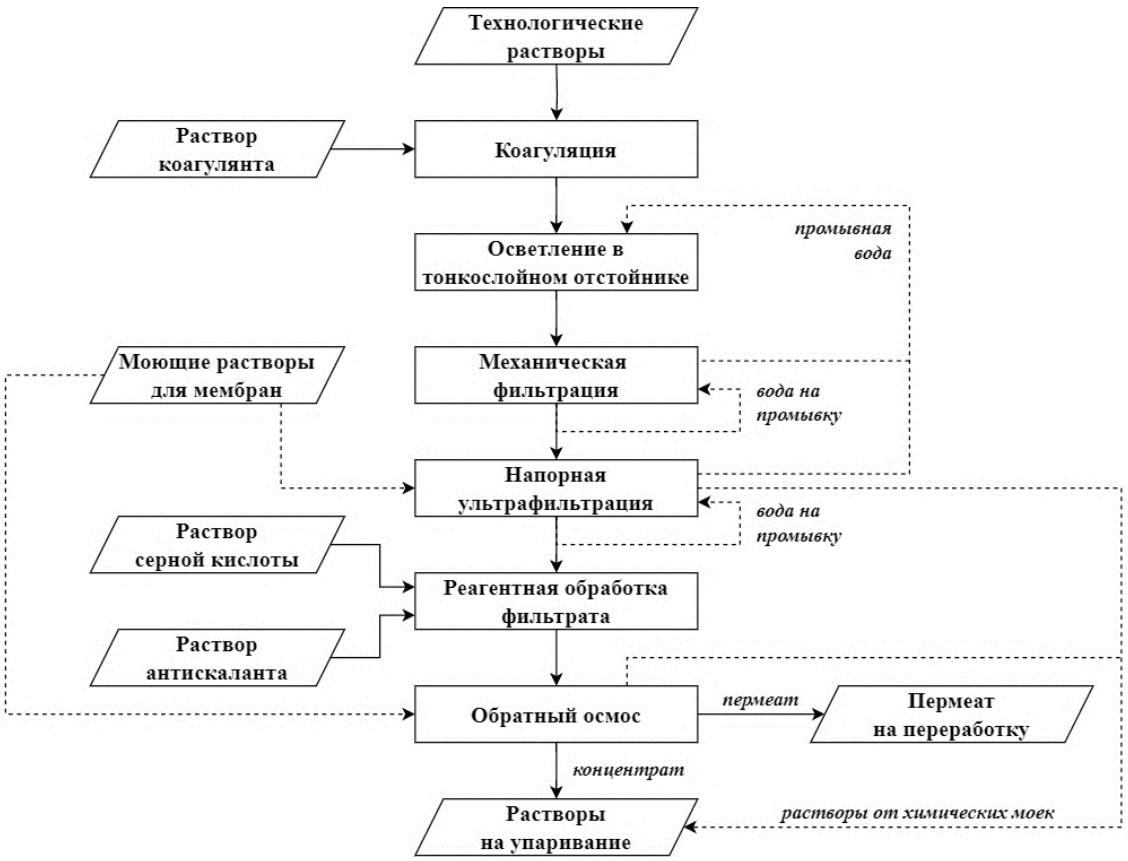



Рисунок 8 – Технология концентрирования растворов перед упариванием, разработанная для основной промплощадки АО «Уралэлектромедь»

Рисунок 9 – Технология рециклинга элюатов от регенерации Na-катионитовых фильтров, разработанная для филиала «ППМ» АО «Уралэлектромедь»

Принципиальная схема технологии их концентрирования представлена на рисунке 8. Реализация проекта позволит снизить нагрузку на существующую выпарную установку на 25-30%, что не только решит проблему дефицита ее мощности, но и создаст предпосылки для переработки дополнительных объемов технологических растворов при расширении производства на предприятии. Образующийся в технологии пермеат характеризуется наличием растворенных солей в количестве до 250 мг/дм$^3$, поэтому его предполагается направлять на стадию обратного осмоса в технологии переработки продувочных вод грязного оборотного цикла (рисунок 6).

Для предприятий, не располагающих выпарными мощностями, но производящих и потребляющих в больших количествах химочищенную (умягченную) воду, актуален вопрос утилизации элюатов, образующихся после регенерации Na-катионитовых фильтров и характеризующихся высоким содержанием хлора. Даже с учетом их многократного разбавления и совместной очистки с другими стоками достичь уровня ПДК$_{РЫБ-ХОЗ}$ по ионам хлора в очищенной воде, особенно при залповом сбросе элюатов, не представляется возможным. Кроме этого, на осаждение из них кальция и магния расходуются известковое молоко или щелочь, карбонат натрия, используемые в процессе очистки сточных вод.

Наиболее рациональный способ переработки элюатов – реагентное умягчение с последующей нейтрализацией, что позволяет вновь получить раствор хлорида натрия, который можно повторно использовать для регенерации. На рисунке 9 представлена схема рециклинга таких элюатов, внедренная

в филиале «ППМ» АО «Уралэлектромедь». Благодаря ей был исключен сброс 1100 м$^3$/год высокоминерализованных стоков и сведено к минимуму потребление поваренной соли. Кроме этого, в условиях «ППМ» технология является безотходной, поскольку образующийся осадок, состоящий преимущественно из карбоната кальция, используется в качестве флюсующей добавки при производстве черновой меди.

## Заключение

Представленные в работе технологические решения, разработанные специалистами исследовательского центра АО «Уралэлектромедь» и НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», охватывают вопросы очистки около 1,9 млн. м$^3$/год сточных вод, образующихся на ряде предприятий ОАО «УГМК». Данные проекты позволяют для одних активов (горно-обогатительных) исключить или минимизировать нанесение ущерба окружающей среде, для других (металлургических) – реализовать концепцию нулевого жидкого сброса (ZLD – zero liquid discharge) и перейти к бессточному режиму работы. В совокупности это обеспечивает условия для устойчивого развития ОАО «УГМК» в контексте складывающихся в России и мире экологических, социальных и экономических тенденций.

# ADVANCED DEVELOPMENTS IN WASTEWATER TREATMENT FOR MINING AND METALLURGICAL ENTERPRISES

*Kurdiumov V.R.*[1], *Timofeev K.L.*[1,2], *Subbotina I.L.*[1], *Voinkov R.S.*[1,2], *Krayukhin S.A.*[2]
[1] JSC «Uralelektromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia
[2] UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia
vasily.kurdyumov@gmail.com

## Introduction

Industrial wastewater treatment is definitely a crucial problem and not only the state of fragile aquatic ecosystems, but also food security and public health depend on its successful solution. In developed countries, the problem of wastewater treatment is not so acute due to strict laws and a high degree of environmental awareness of society and owners of industrial enterprises. However, the developing countries do not pay due attention to this issue. For example, Russia annually discharges 19 billion $m^3$ of wastewater into water bodies, of which only 2 billion $m^3$ is sufficiently treated. This is a consequence of the use of outdated technologies and worn-out equipment, as well as the lack of qualified water treatment specialists.

JSC «Uralelektromed" is one of the leading companies in the implementation of up-to-date environmental and resource saving technologies. The experience of the company's specialists allows developing technological solutions for water treatment and recycling water supply for mining and metallurgical enterprises within the structure of the parent company JSC «UMMC» (Ural Mining and Metallurgical Company). The present paper describes the most interesting projects developed by the engineers of JSC «Uralelektromed» in cooperation with the «UMMC Technical University». Each of the projects was preceded by the stages of laboratory research, pilot testing, development of technical regulations, and preparation of feasibility studies. The presented solutions fall into four categories: 1) treatment of mine and underspoil waters; 2) treatment of drainage and storm waters; 3) treatment of blowdown water of circulating water supply system; 4) treatment of highly saline wastewater.

## Treatment of mine and underspoil waters

Mine and underspoil waters of the enterprises engaged in the extraction of copper ores are often characterized by significant copper content. Therefore, it is advisable to start their treatment with the extraction of the metal by cementation, which allows to reduce the volume of environmentally harmful impurity and obtain valuable copper-containing precipitate.

At one of the deposits of the Northern Copper-Zinc Mine of JSC «Svyatogor» (Severouralsk, Sverdlovsk Region) the technology of copper extraction from underspoil water by cementation using iron shavings is being implemented. Figure 1 shows the process flowchart. The unique design of the drum-type cementation apparatus distinguishes this technology from similar ones, with regard to its setting, manufacturing material, and drive system. This apparatus features low cost, simple installation, and maintenance. The technology guarantees the yield of copper in cement precipitate up to 93%, and an average copper content of 45%.

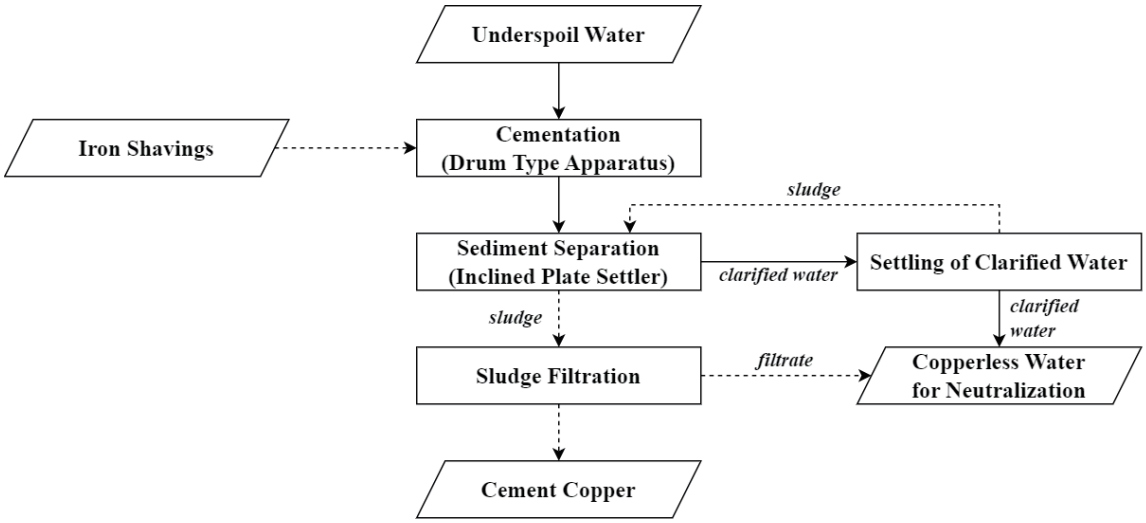



Figure 1 – Technology of copper extraction from underspoil water by cementation using iron shavings, developed for JSC "Svyatogor"

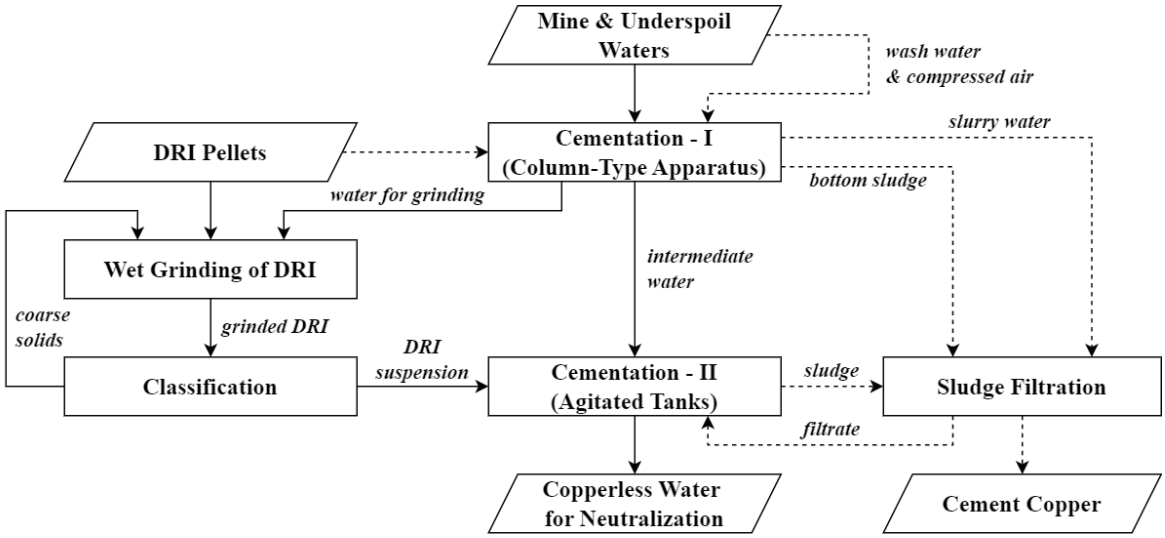



Figure 2 – Technology of copper extraction from mine and underspoil waters by cementation using direct reduced iron, developed for JSC "Urupsky GOK"

An alternative project was developed for JSC «Urupsky GOK» (Mednogorsky, Karachay-Cherkess Republic), which is engaged in the extraction of copper-pyrite ores. It allows to achieve a deeper recovery of copper from mine and underspoil waters using available and cheap cementing material – direct reduced iron (DRI). The flowchart of a process is shown in Figure 2. Two-stage cementation in a column-type apparatus and agitated tanks ensures the yield of copper in the precipitate up to 97% with its average content in the latter about 60%. The residual metal concentration in the treated water before neutralization is from 5 to 10 times lower compared to the previous technology (shown in Figure 1): <10 mg/dm$^3$.

For JSC «Safyanovskaya Med» (Rezh, Sverdlovsk Region), which specializes on

copper-sulfide ore mining, a technology was developed for complex treatment of acid mine (quarry) and underspoil waters, contaminated with copper, zinc, iron, and aluminum. These waters with a volume of 490,000 $m^3$/yr are treated according to the conventional technology of neutralization with limewater. However, in order to achieve the value of Maximum Permissible Concentrations (MPC) in fishery waters, better treatment is required. Based on the composition and characteristics of the source and neutralized waters, an optimal solution was chosen and justified, which includes sorption of metal residuals (mainly non-ferrous) using ion-exchange resins with iminodiacetic functional groups (Lewatit MonoPlus TP 207, Purolite S930, or similar). In the future, it is also possible to implement the technology of extracting copper from mine and underspoil waters by cementation prior to their neutralization according to one of the previously presented schemes.

The technology of integrated treatment of mine and underspoil waters, developed for JSC "Safyanovskaya Med", is shown in Figure 3. The applied scheme ensures the following quality of purified water: Cu <0,005 mg/$dm^3$, Zn <0.01 mg/$dm^3$, Fe and Al <0,05 mg/$dm^3$, Ca ~400 mg/$dm^3$, Mg ~100 mg/$dm^3$, pH 6.5-8.5.

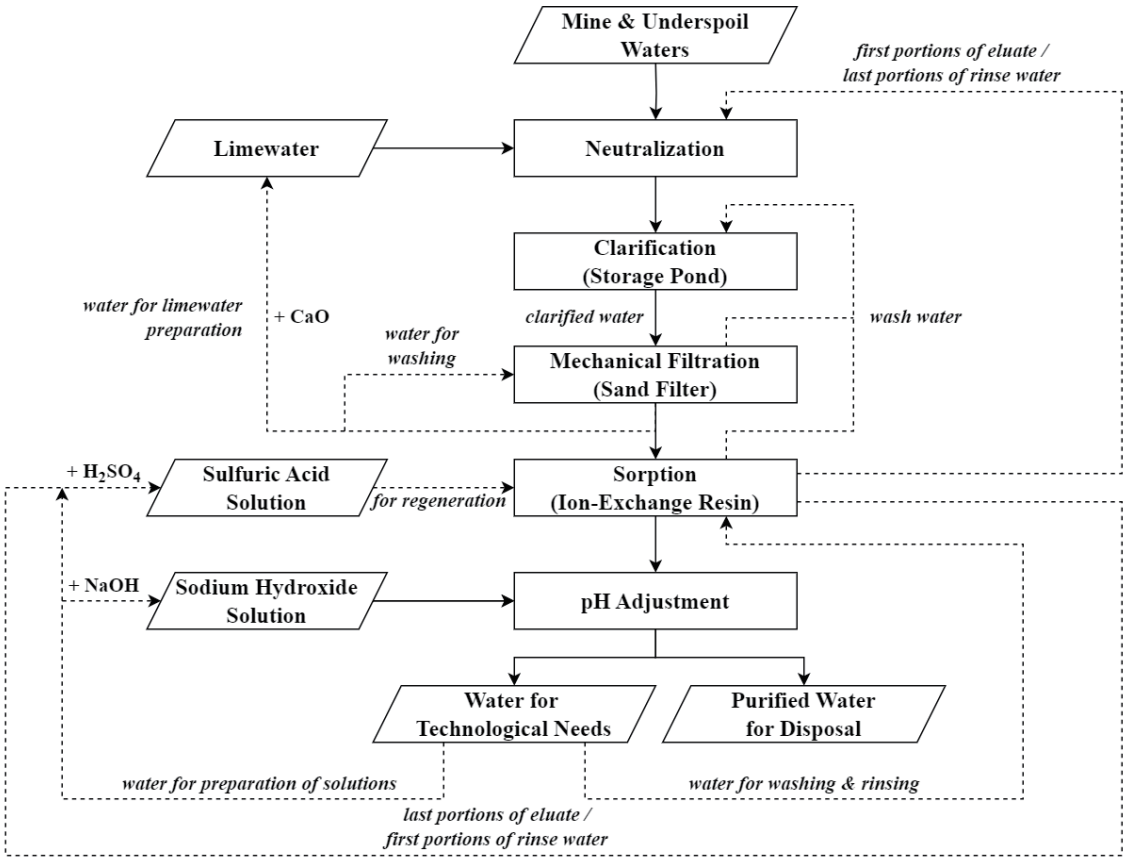



Figure 3 – Technology of integrated treatment of mine and underspoil waters, developed for JSC "Safyanovskaya Med"

## Treatment of drainage and storm waters

For «Non-ferrous Alloys Production» branch of JSC «Uralelektromed» (Verkh-Neivinsky, Sverdlovsk Region), which produces pure lead and its alloys, solutions were suggested for upgrading the existing technology of drainage and storm waters treatment to the level of Maximum Allowable Discharge Limits with the possible achievement of MPC in fishery waters. The main contaminants in this wastewater with an annual discharge of 350,000 $m^3$/yr are iron, manganese, zinc, lead and oil products entrained due to surface water infiltration through anthropogenic soil and washing away of industrial dust from the production site. It is suggested to remove the above impurities by oxidation with potassium permanganate, followed by filtration through a series of filters with sand, anthracite and aluminosilicate adsorbent (KFGM-7 or similar).

The technology of integrated treatment of drainage and storm waters proposed for «Non-ferrous Alloys Production» branch of JSC «Uralelektromed» is given in Figure 4. According to the suggested solutions, the following quality of purified water can be achieved: Fe <0.1 mg/$dm^3$, Mn <0,05 mg/$dm^3$, Zn and Pb <0,005 mg/$dm^3$, total organic carbon (TOC) <0,02 mg/$dm^3$, pH 7,5-8,1.

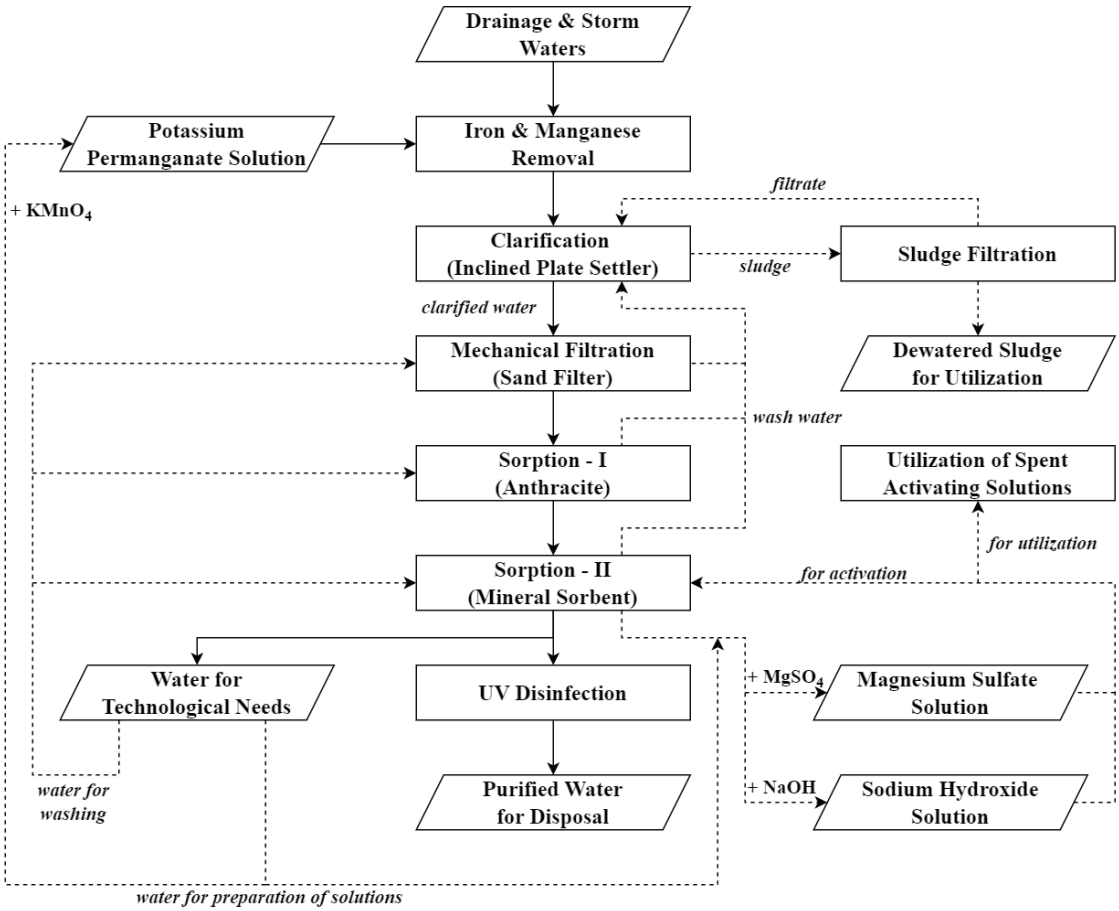



Figure 4 – Technology of integrated treatment of drainage and storm waters, developed for "Non-Ferrous Alloys Production" branch of JSC "Uralelektromed"

An illustrative example of the designing of technological solutions for wastewater treatment using baromembrane methods is the project of combined purification of drainage and storm waters in «Polymetals Production» branch of JSC «Uralelektromed» (Kirovgrad, Sverdlovsk Region), producing blister copper. Annual generation volume of mentioned wastewater stands at up to 220,000 $m^3$/yr. It shows a sufficiently high content of copper, zinc, iron, arsenic, and solids. In addition to conventional chemical treatment methods, the technology includes ultrafiltration and a two-stage reverse osmosis, which results in obtaining almost demineralized water suitable for industrial use (e.g., chemical water treatment), and a decrease in the consumption of fresh water.

The process flowchart for the combined treatment of drainage and storm waters, developed for «Polymetals Production» branch of JSC «Uralelektromed» is given in Figure 5. The following quality of purified water can be reached: Cu and Zn <0,010 mg/$dm^3$, Fe and As <0,005 mg/$dm^3$, total

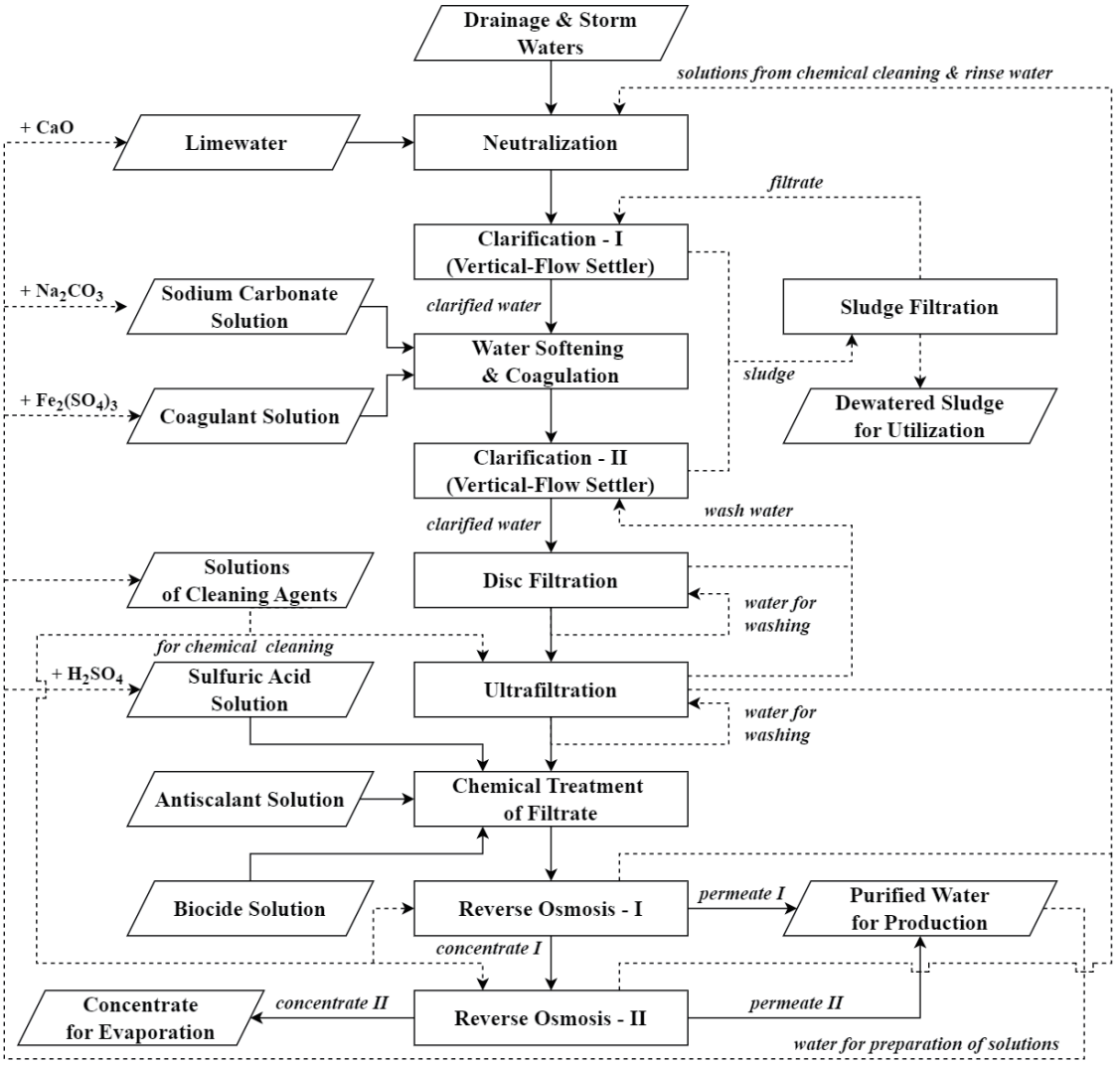



Figure 5 – Technology of integrated treatment of drainage and storm waters, developed for "Polymetals Production" branch of JSC "Uralelektromed"

hardness <0.2 mEq/dm$^3$, total solids content (TSC) 20-50 mg/dm$^3$, pH 6.0-7.0.

### Treatment of blowdown water

«Polymetals Production» also intends to introduce the process for treating blowdown water from circulating water supply system and some brackish process waters with an annual volume of up to 200,000 m$^3$/yr. By and large, wastewater treatment flowchart is similar to that given in Figure 5. However, since the content of heavy metal ions, iron and arsenic, and hardness level are lower than in drainage and storm waters, it is reasonable to carry out chemical treatment in the following order: 1) softening with sodium carbonate solution; 2) injection of alkali and coagulant solutions. The quality of purified water is suitable for industrial use (including chemical water treatment): Cu and Zn <0,005 mg/dm$^3$, Fe and As <0,005 mg/dm$^3$, total hardness <0.1 mEq/dm$^3$, total solids content (TSC) 10-40 mg/dm$^3$, pH 6,0-7,0. The abovementioned process together with the technology of drainage and storm waters treatment will enable

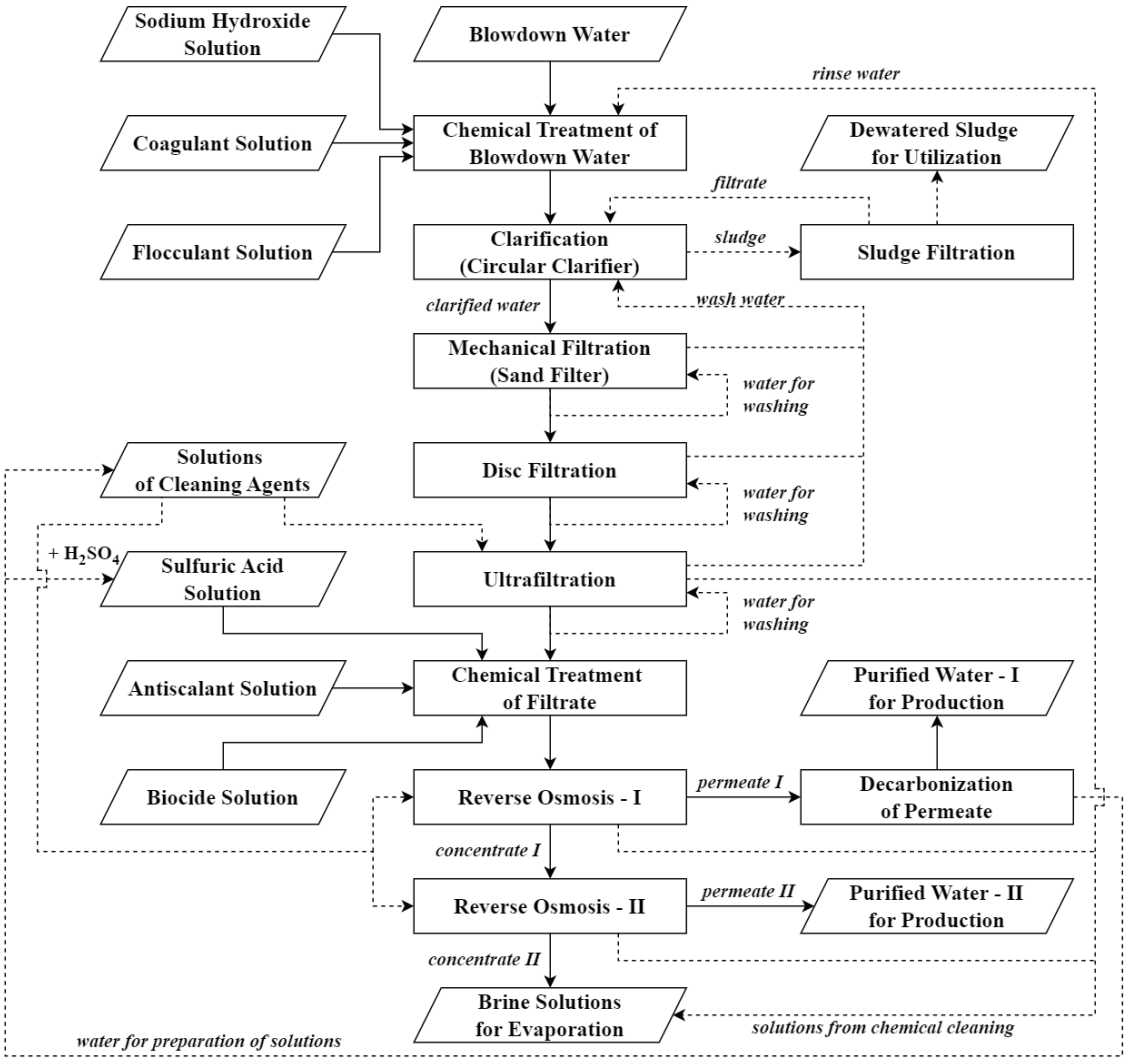



Figure 6 – Technology of integrated treatment of blowdown water from circulating water supply system at the main production site of JSC "Uralelektromed"

not only switching to a closed-loop water circulation mode, but also significantly reducing the consumption of fresh water.

The main industrial site of JSC «Uralelektromed» (Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Re-gion), which focuses on pyro- and electrometallurgical copper refining and production of finished copper products, has upgraded its technology for combined treatment of blowdown water from circulating water supply system together with low-polluted wastewater with a total annual volume of 110,000 $m^3$/yr. These waters contain significant amounts of dissolved copper, nickel, zinc, iron, arsenic, and TOC. High treatment efficiency is also achieved through the use of baromembrane methods, which have recently been applied in metallurgical enterprises. This is due, on the one hand, to the gradual tightening of standards for the permissible discharge of pollutants (especially in terms of non-ferrous metals) into water bodies and, on the other hand, to the need for a better water treatment (especially in terms of lowering the total hardness and total solids content) before using it in existing production processes when operating in zero liquid discharge (ZLD) mode.

The process flow diagram of the upgraded technology of integrated treatment of blow-down and low-polluted waters at JSC «Uralelektromed» is shown in Figure 6. According to it, the permeate collected at the first stage of reverse osmosis (RO) is used to produce deionized water, and the one collected at the second stage of RO becomes a feed for production of chemically treated (or softened) water.

The actual average quality indices of permeate from the first stage of RO are as follows: Cu 0,010 mg/$dm^3$, Zn 0,015 mg/$dm^3$, Ni and As <0,005 mg/$dm^3$, Fe <0,01 mg/$dm^3$, total hardness 0,15 mEq/$dm^3$, total solids content (TSC) 8 mg/$dm^3$, pH 6,8. Similar quality parameters of permeate from the second stage of RO: Cu 0,010 mg/$dm^3$, Zn 0.020 mg/$dm^3$, Ni and As <0.005 mg/$dm^3$, Fe <0,01 mg/$dm^3$, total hardness 0,15 mEq/$dm^3$, TSC 23 mg/$dm^3$, pH 7,0.

## Treatment of highly saline wastewater

Application of baromembrane and ion-exchange methods for wastewater treatment, as the most effective, leads to formation of additional solutions with high content of dissolved salts which also require treatment. However, while the eluates can often be sent to the beginning of wastewater treatment process, where they are neutralized and diluted, the reverse osmosis concentrates almost without exception have to be evaporated with the removal of salts in the form of solid waste.

Since baromembrane technologies are expected to be introduced for the transition of the «Polymetals Production» to a ZLD mode of operation, in addition to projects for the treatment of drainage, storm, and blowdown waters, a technology for disposal of RO-concentrates by evaporation, designed for their annual income of 22,000 $m^3$/yr, was developed. The most efficient steam-saving solution is a three-stage evaporation system, in which the first two evaporators are of falling-film type, the third one – of forced circulation type.

The proposed scheme for the utilization of RO-concentrate and several other brine solutions at «Polymetals Production» is shown in Figure 7. Cooled primary condensates with salinity <2 mg/$dm^3$ are planned to be supplied to the boiler house for steam generation, while chilled secondary condensates with salinity <10 mg/$dm^3$ can be used in the process of

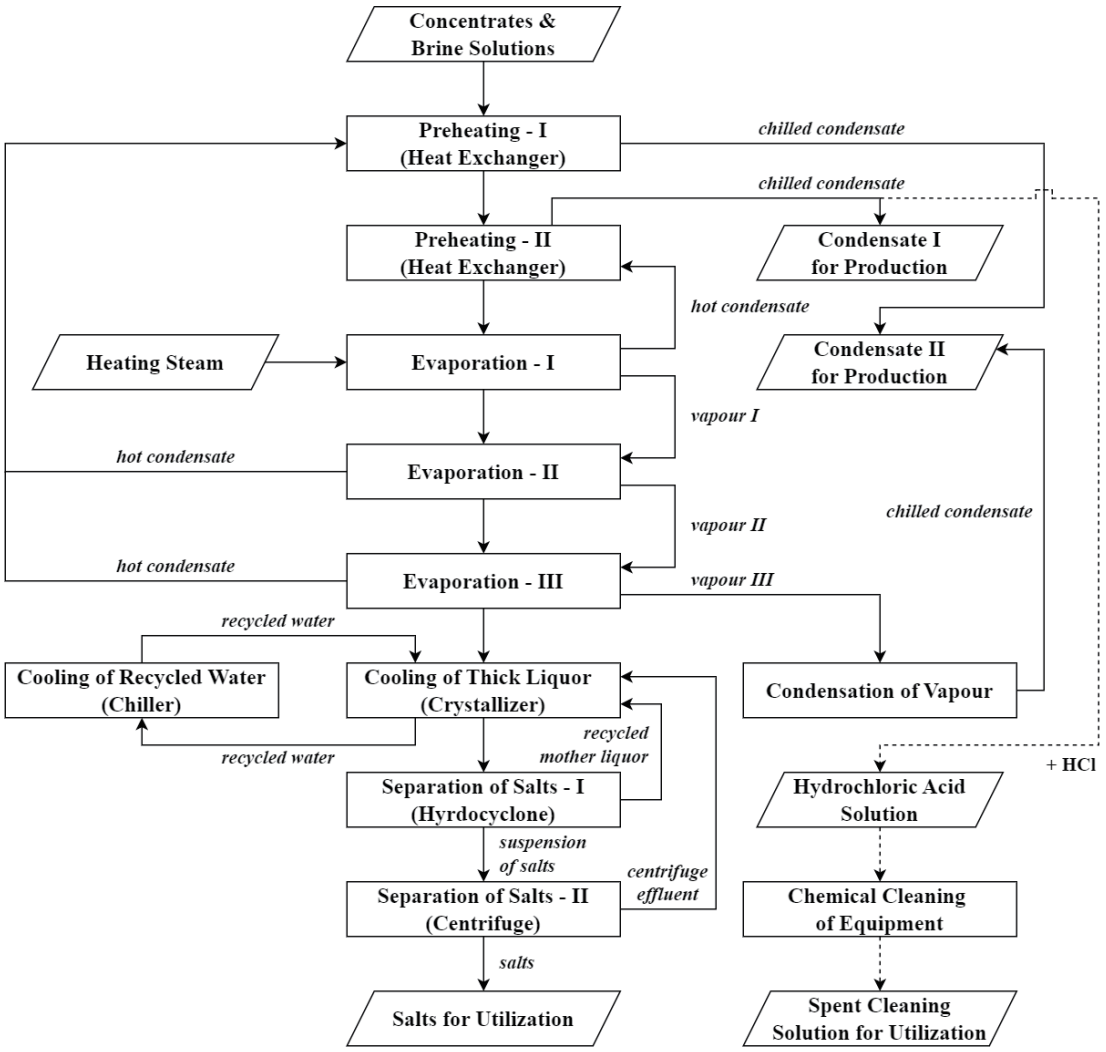



Figure 7 – Technology of utilization of reverse osmosis concentrates and brine solutions, developed for "Polymetals Production" branch of JSC "Uralelektromed"

obtaining chemically treated (or softened) water. The salts are to be disposed as low hazardous substances.

With an increase in output of finished goods and diversification of production, many industrial enterprises using evaporation systems for disposal of process solutions, face a shortage of evaporation capacities. Their expansion may require considerable capital investments, therefore one of the options for solving the problem is to reduce the volume of incoming solutions by preliminary concentration using reverse osmosis.

A similar process is currently being implemented at the main site of JSC «Uralelektromed» for saline and slightly alkaline solutions, formed in the amount of 27,000 $m^3$/yr as a result of nickel sulfate production. A schematic diagram of the technology for their preliminary concentration is shown in Figure 8. This project will reduce the load on existing evaporators by 25-30% that will not only solve the problem of their capacity shortage, but will also create favorable conditions for the processing of additional solutions in case of expansion of production at the enterprise.

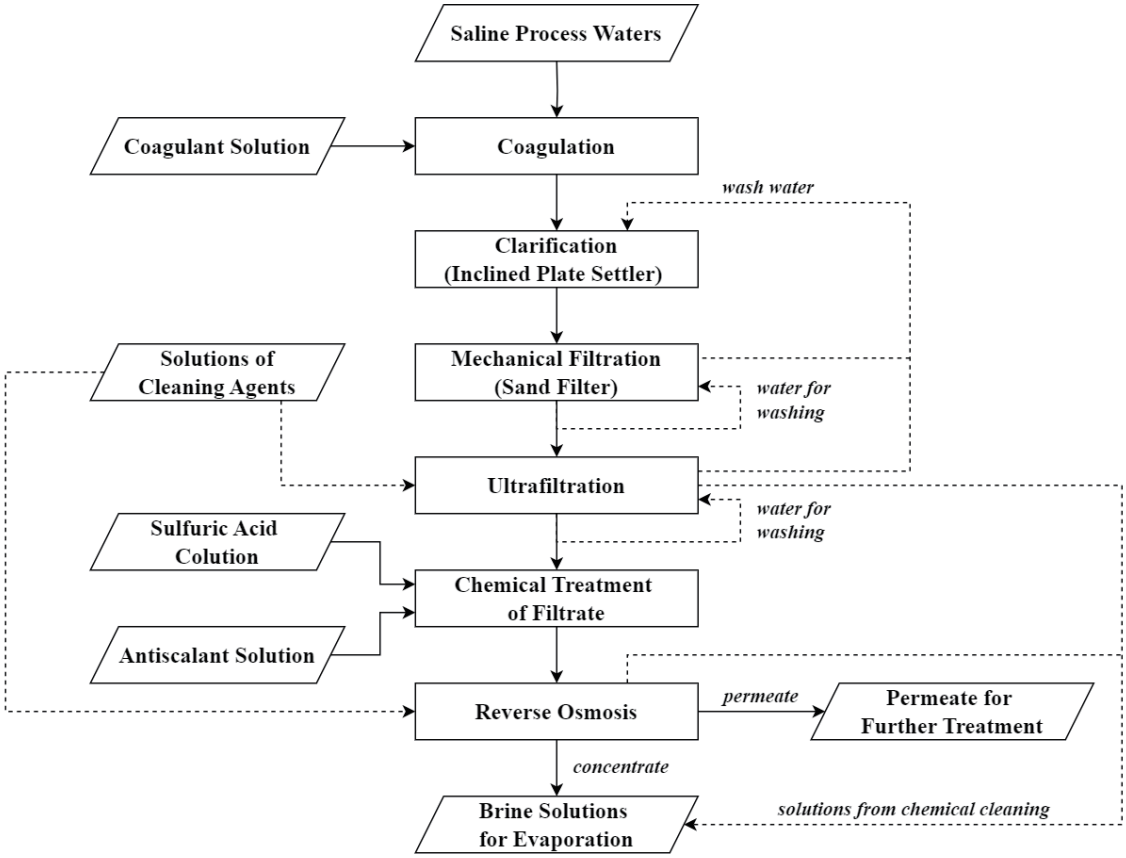



Figure 8 – Technology of pre-concentration of saline process water before its evaporation, developed for the main site of JSC "Uralelektromed"

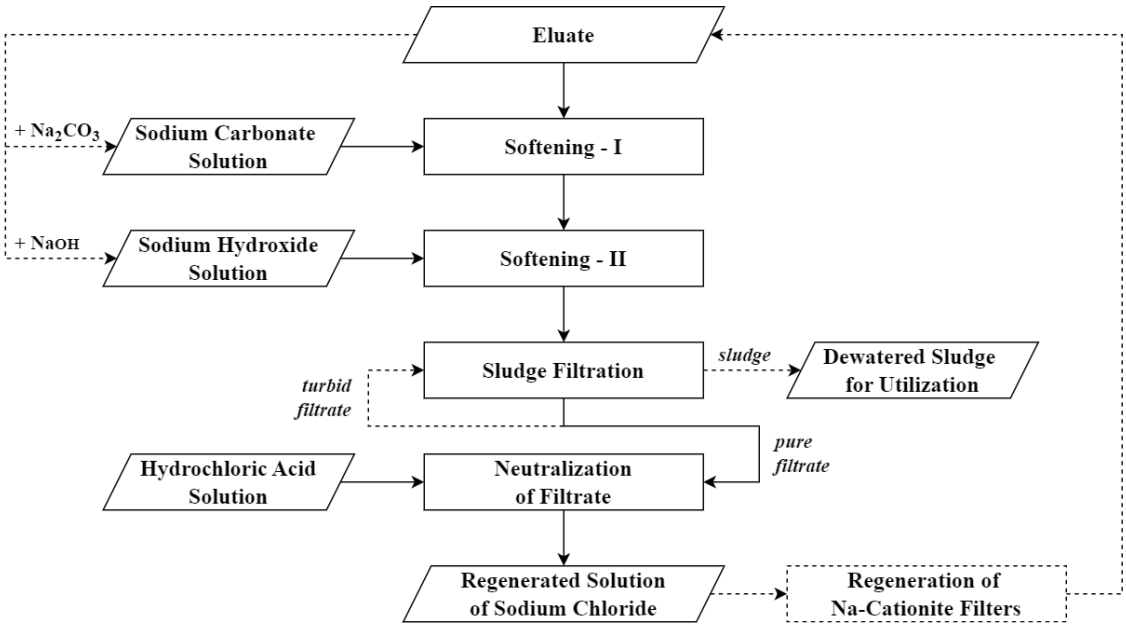



Figure 9 – Eluate (sodium chloride solution) recycling technology with zero liquid discharge, developed for "Polymetals Production" branch of JSC "Uralelektromed"

The generated permeate contains up to 250 mg/dm$^3$ of dissolved salts, so it is supposed to be sent to the reverse osmosis stage in the technology of integrated treatment of blowdown water (Figure 6).

For enterprises not using evaporation systems but producing and consuming large quantities of water, softened with cation-exchange resins, the issue of high-chlorine eluates disposal is utterly relevant. Even with their multiple dilution and co-treatment with other effluents, it is not possible to achieve the MPC level for chlorine ions in treated water, especially in case of one-time discharge of the entire volume of eluates. In addition, in any case, limewater or alkali, sodium carbonate used for wastewater treatment are spent on the precipitation of calcium and magnesium.

The most rational method of eluate processing is reagent softening with subsequent neutralization, whereby sodium chloride solution is produced and used again. Figure 9 shows the scheme for recycling such eluates, implemented in «Polymetals Production», which made it possible to exclude the discharge of 1,100 m$^3$/yr of highly saline wastewater and to reduce the use of sodium chloride. In addition, this technology is waste-free, as the resulting sludge, mainly consisting of calcium carbonate, is used as a fluxing agent for blister copper production.

## Conclusion

The technological solutions presented in this work and developed by the Research Center of JSC «Uralelektromed» and «UMMC Technical University» solve the issues of treating about 1.9 mln. m$^3$/yr of wastewater generated at a number of JSC «UMMC» enterprises. These projects allow some assets (mining and processing) to avoid or reduce the environmental impact, and the others (metallurgical) to implement the concept of ZLD (zero liquid discharge) and switch to a closed-loop water circulation mode with lower consumption of fresh water. In aggregate, it ensures the sustainable development of «UMMC» in the context of emerging environmental, social and economic trends in Russia and across the globe.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.250-257

# АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА РУД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

***Якимов И.С.[1], Залога А.Н.[1], Дубинин П.С.[1], Кирик С.Д.[1], Самойло А.С.[1], Безрукова О.Е.[1], Носков М.В.[1], Хлыстов Д.В.[1], Рукосуев А.В.[2]***

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[2]АО «Полюс Красноярск», Красноярск, Россия

Свойства сложных руд, определяющие технологии их переработки, присущи непосредственно минералам и их композициям, а не отдельным химическим элементам. Поэтому, обычный производственный контроль только химического состава не может в полной мере определять качество и технологические свойства руд и продуктов обогащения. В последние годы в мировой практике для контроля минерального состава интенсивно развивается применение автоматизированного количественного рентгенофазового анализа (КРФА) по полнопрофильному методу Ритвельда [1]. Суть метода в моделировании рентгенограммы образца, измеренной на дифрактометре, расчетными рентгенограммами его фаз, вычисляемыми из атомно-кристаллических структур минералов. При этом, уточняются параметры решетки, профиля дифракционных пиков фаз, текстуры и, возможно, параметры кристаллической структуры основных фаз образца. Это делает КРФА по методу Ритвельда наиболее точным из существующих методов. Однако, КРФА по методу Ритвельда эффективен лишь тогда, когда качественный минеральный состав руд и продуктов известен и стабилен, а при его даже частичном изменении в пробах приводит к ошибкам. Это препятствует развитию автоматизации КРФА по методу Ритвельда в случаях существенно изменчивого минерального состава.

В СФУ создано программно-методическое обеспечение (ПМО) автоматизированного КРФА. выполняемого совместно с оперативным анализом химического элементного состава проб (напр., методами рентгеноспектрального анализа). Схема ПМО КРФА представлена на рисунке 1. Система ПМО КРФА выполняет сначала автоматическую рентгенофазовую идентификацию (ФИ) минерального состава пробы и его первичный КРФА (КРФА1) по мультирефлексному методу RIR [2] с использованием корундовых чисел фаз. Далее по данным ФИ и КРФА1 автоматически формируется конкретное задание для программы метода Ритвельда, которая затем выполняет точный КРФА минерального состава данной пробы. При этом, роль оператора сводится к визуальному контролю промежуточных результатов на экране (с возможностью отката на предыдущие этапы анализа при необходимости).

Зеленые блоки обозначают исходные данные, голубые – ПО, розовые – контроль результатов оператором, БД1-БД4 – служебные базы данных (БД), создаваемые при настройке ПМО для РФА кон-

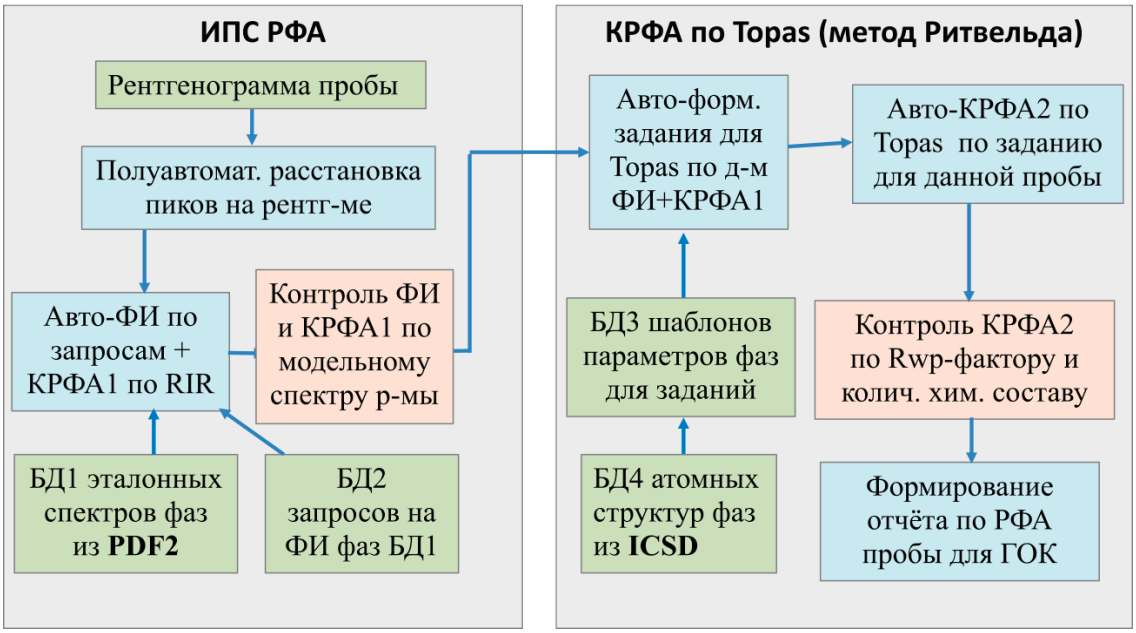



Рисунок 1 – Схема ПМО КРФА. ИПС РФА – лицензированная авторская информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации [3], Topas [4], в данной версии ПМО, программа метода Ритвельда фирмы Bruker (ее можно заменять другими аналогичными).

кретных типов руд и продуктов, PDF2 и ICSD – универсальные международные БД эталонных спектров и атомных кристаллических структур минеральных фаз. ПМО предназначено для оперативного КРФА руд и продуктов их обогащения и переработки со сложным и изменчивым минеральным составом, и не имеет прямых мировых аналогов. Следует отметить, что ПМО выполняет анализ не просто минерального, а минерально-фазового состава. Как известно, одни и те же минералы в образцах различного происхождения имеют, как правило, некоторые различия в химическом составе (особенно, нестехиометрическом) и кристаллической структуре. Поскольку, система ПМО выполняет сначала ФИ по набору различных эталонных спектров фаз данного минерала из БД, это создает возможность идентификации его адекватной фазы с наиболее подходящим химическим составом и структурой. При этом, использование адекватных фаз повышает точность КРФА по методу Ритвельда.

Поскольку программы ИПС и Topas работают автоматически, под управлением системы авто- КРФА, необходимо контролировать их результаты в процессе анализа. Контроль результатов выполняется путем визуальной оценки соответствия модельных спектров ИПС РФА (рисунок 2) и Topas (рисунок 3) с рентгенограммой пробы.

Контроль модельного спектра ИПС РФА заключается в следующем. Во-первых, если в пробе появился новый, неучтенный в БД1 минерал, то на рентгенограмме остаются неидентифицированные пики. В этом случае они быстро идентифицируются в интерактивном режиме ИПС [5], а эталонный спектр найденной фазы добавляется в БД1 для автоматической идентификации этого минерала в других пробах.

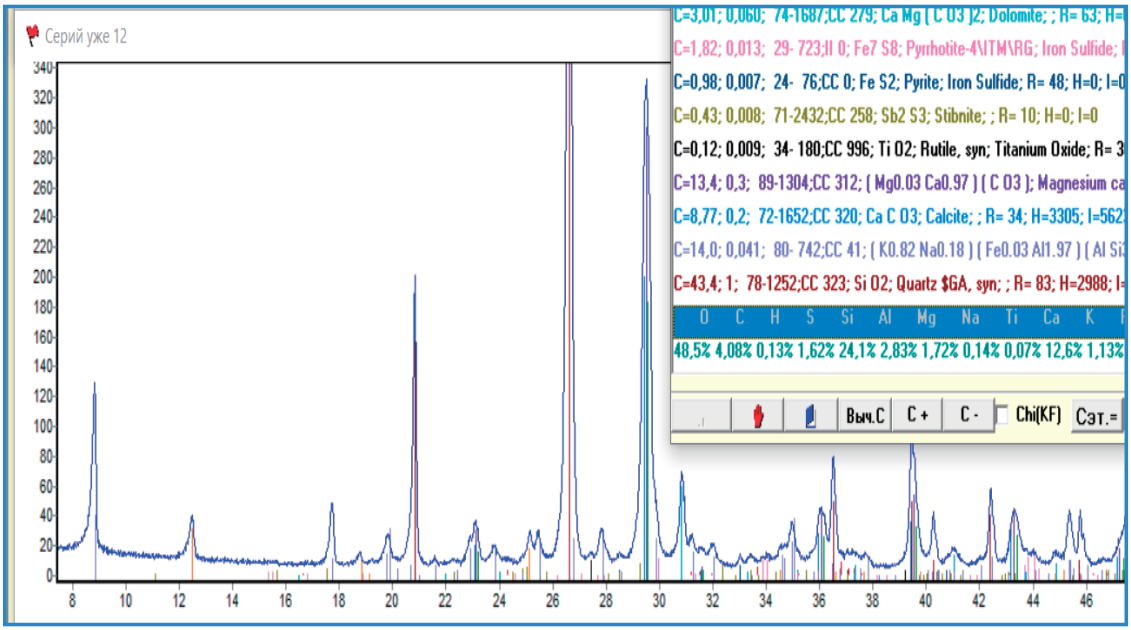



Рисунок 2 – Рентгенограмма пробы (синяя) и ее модельный спектр ИПС РФА из эталонных спектров фаз БД (цветные штрихи); в левом столбце цветной таблицы концентрации фаз, в нижней строке расчетный элементный состав пробы (для сравнения с данными РСА).

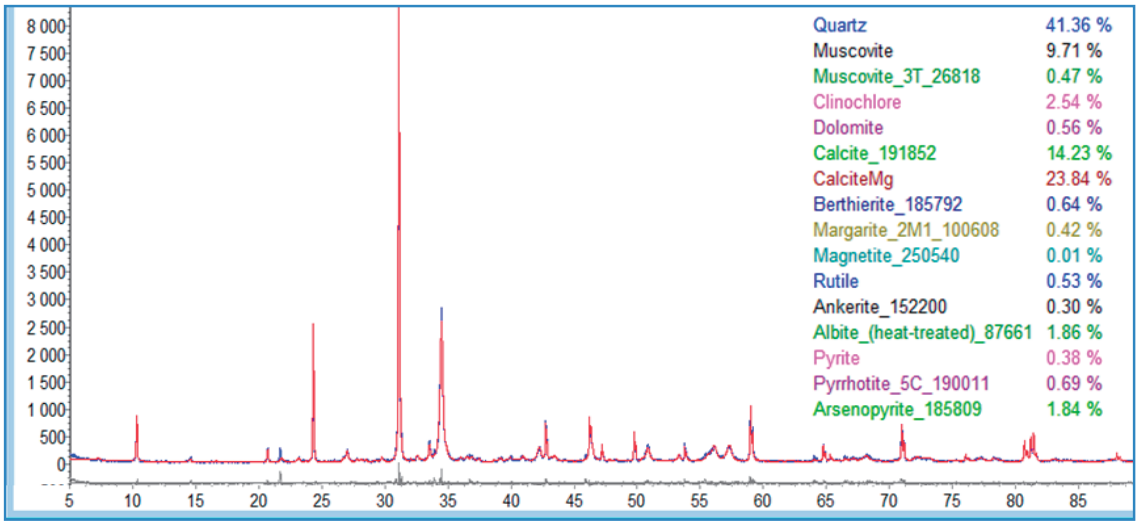



Рисунок 3 – Модельная рентгенограмма Topas (черная) и экспериментальная рентгенограмма пробы (красная); серая линия внизу – их разность; цветная таблица – концентрации минеральных фаз (% масс.)

Во-вторых, если какие-то эталонные спектры плохо интерпретируют интенсивности пиков рентгенограммы, то их можно быстро подогнать кнопками «С+» и «С-». Эта процедура повышает точность КРФА1, выполняемого по масштабным коэффициентам эталонных спектров фаз в модельном спектре. Достаточно точный КРФА1 нужен для автоматического формирования селективного задания Topas на более точный КРФА по методу Ритвельда.

Контроль качества модельной рентгенограммы Topas выполняется по ее разности с экспериментальной рентгенограммой пробы, визуализируемой

внизу рисунка 3 (серая линия). Если модель плохо совпадает с рентгенограммой, то на разностной линии присутствуют пики, по которым видно, какая из фаз плохо уточнена, и тогда ее следует доуточнить в интерактивном режиме Topas.

Общее качество моделирования определяется по величине Rwp- фактора метода Ритвельда, который показывает взвешенную относительную разность модельной и экспериментальной рентгенограмм. Для сложных, примерно, 15- фазных проб Rwp не должен превышать 10-11% отн., в противном случае весь цикл КРФА следует переделать, начиная с более тщательной подготовки пробы для КРФА. Следует отметить, что в основном за это ответственна пробоподготовка, методика которой не всегда может учесть индивидуальные особенности пробы (напр., текстурируемость или размер частиц для предотвращения микропоглощения Р.И., и т.п.), особенно, при поточном анализе.

В силу сложности задачи, внедрение ПМО КРФА на конкретном производстве требует сначала предварительных исследований особенностей состава и атомно-кристаллических структур минералов, и настройки для конкретных типов руд и продуктов, а затем проведения опытной эксплуатации у Заказчика. ПМО КРФА внедрено в 2022г на ГОК Олимпиадинского месторождения и за истекшее время обеспечило анализ минерального состава свыше 20 тыс. различных проб сульфидных золотосодержащих руд, содержащих в среднем ~ 15 минеральных фаз из ~ 50 возможных. В данное время СФУ завершает разработку авто- КРФА концентратов. Оперативность автоматизированного КРФА, в среднем, 15 мин./пробу, минимальный предел измерения ~ 0,5 % масс./фазу, в зависимости от минерала. При этом, время измерения прецизионной рентгенограммы пробы на современном дифрактометре также ~ 15 мин./пробу, что позволяет создать непрерывный процесс измерения рентгенограмм на дифрактометре и анализа минерального состава.

Автоматизированное ПМО КРФА может быть адаптировано и внедрено в рамках НИОКР на любых ГОК и предприятиях ГМК для оперативного КРФА сложных руд в процессах управления рудопотоками, технологического контроля продуктов обогащения и переработки, при картировании рудных месторождений и т.п., в дополнение к существующему оперативному контролю химического элементного состава. Заинтересованным предприятиям может быть выслан видеоролик с демонстрацией процесса авто- КРФА в реальном времени и другие презентационные материалы.

## Список литературы


1 Igor Yakimov, Aleksandr Zaloga, Petr Dubinin, Oksana Bezrukova, Aleksandr Samoilo, Sergey Burakov, Eugene Semenkin, Maria Semenkina and Eugene Andruschenko. Application of Evolutionary Rietveld Method Based XRD Phase Analysis and a Self-Configuring Genetic Algorithm to the Inspection of Electrolyte Composition in Aluminum Electrolysis Baths // *Crystals* 2018, *8*(11), 402.

2 Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Method of Regularized Multipeak Reference Intensity Ratio for Quantitative X_ray Phase Analysis of Polycrystalline Materials // Inorg. Materials. 2011. Vol.47. №.15. P.63-68.

3 Yakimov I.S., Zaloga A.N., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis // Journal of Structural Chemistry. 2011. Vol. 52. Issue 2. P. 319-325.

4 Topas Bruker / https://topas.webspace.durham.ac.uk/

5 И.С. Якимов, С.Д. Кирик, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина, Т.А. Бабкина, С.И. Савушкина. Методический подход к разработке стандартных образцов фазового состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик // Стандартные образцы. 2015. №1. С. 3-15.

# AUTOMATED SYSTEM FOR X-RAY PHASE ANALYSIS OF THE MINERAL-PHASE COMPOSITION OF ORES AND TECHNOLOGICAL PRODUCTS

*Yakimov I.S.[1], Zaloga A.N.[1], Dubinin P.S.[1], Kirik S.D.[1], Samoilo A.S.[1], Bezrukova O.E.[1], Noskov M.V.[1], Khlystov D.V.[1], Rukosuev A.V.[2]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

[2]Polyus Krasnoyarsk JSC, Krasnoyarsk, Russia

The properties of complex ores that determine the technologies for their processing are inherent in the minerals and their compositions, rather than individual chemical elements. Therefore, conventional production control based solely on the chemical composition cannot fully determine the quality and technological properties of ores and enrichment products. In recent years, the use of automated X-ray diffraction quantitative phase analysis (XRD QPA) using the full-profile Rietveld method [1] has been intensively developed in global practice for controlling the mineral composition. The essence of the method is to model the diffraction pattern of the sample measured on a diffractometer with calculated diffraction patterns of its phases, which are computed from the atomic-crystalline structures of minerals. This refines the lattice parameters, peak profile of the diffraction peaks of phases, textures, and possibly the crystal structure parameters of the main phases of the sample. This makes Rietveld QPA the most accurate of the existing methods. However, the Rietveld QPA method is effective only when the qualitative mineral composition of ores and products is known and stable, and even partial changes in samples lead to errors. This impedes the development of automation of Rietveld XRD QPA in cases of significantly variable mineral composition.

Software and methodological support (SMS) for automated QPA has been developed at SFU. This QPA is performed in conjunction with real-time analysis of the chemical elemental composition of samples (for example, using X-ray fluorescence analysis methods). The scheme of the SMS for QPA is presented in Figure 1. The QPA SMS system first performs automatic phase identification (PhI) of the sample's mineral composition and its primary QPA (QPA1) using the multireflex RIR method [2] with the use of corundum phase numbers. Then, based on the PhI and QPA1 data, a specific task is automatically generated for the Rietveld method program, which then performs an accurate QPA of the mineral composition of the given sample. In this case, the operator's role is reduced to visual control of intermediate results on the screen (with the possibility of rolling back to previous stages of analysis if necessary).

The green blocks represent the input data, blue blocks represent software, and pink blocks represent control of the results by an operator. DB1-DB4 are service databases (DB) created during the setup of SMS for QPA of specific types of ores and products (PDF2 and ICSD are universal international databases of reference spectra and atomic crystal structures of mineral phases). SMS is designed for operational QPA of ores and products of their enrichment and processing with complex and variable mineral compositions, and has no direct global analogues. It should be noted that SMS performs not only a

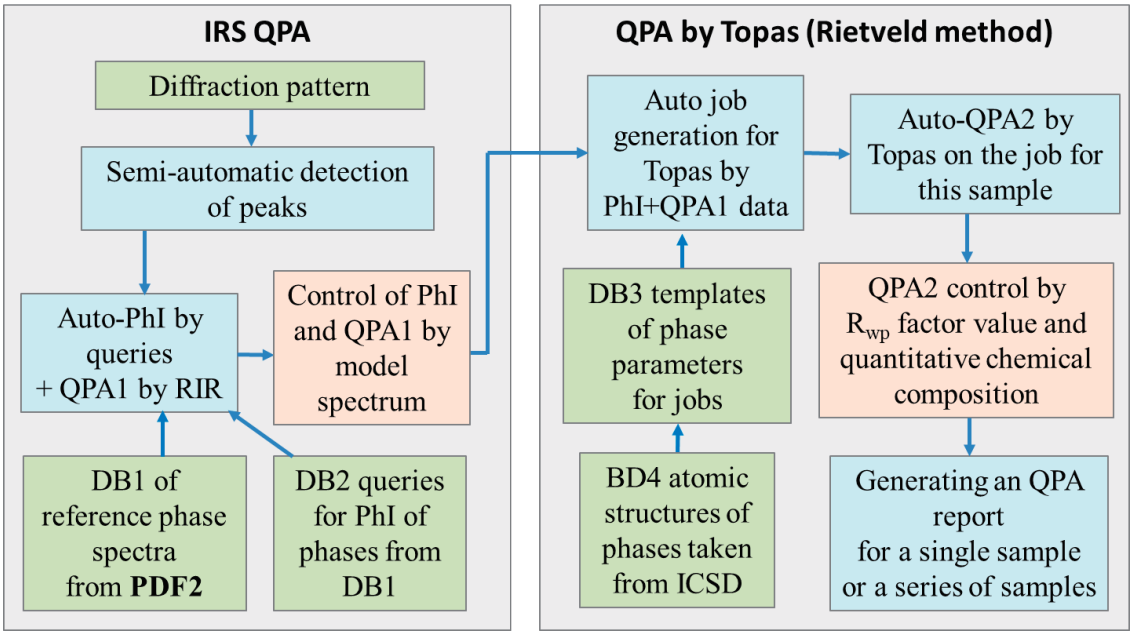



Figure 1 – QPA SMS scheme. IRS QPA is a licensed proprietary information retrieval system for XRD phase identification [3]. Topas [4] in this version of SMS is a program of the Rietveld method by Bruker (which can be replaced by other similar programs).

mineralogical but also a mineral-phase analysis. As known, the same minerals in samples of different origins usually have some differences in chemical composition (especially non-stoichiometric) and crystal structure. Since SMS initially performs PhI using a set of various reference spectra of phases of this mineral from databases, it creates the opportunity to identify its adequate phase with the most suitable chemical composition and structure. At the same time, the use of adequate phases increases the accuracy of QPA by the Rietveld method.

As IPS and Topas software operate automatically under the Auto-QPA system, it is necessary to control their results during the analysis process. The control of the results is performed by visually evaluating the conformity of the model diffraction pattern from IRS QPA (Figure 2) and Topas (Figure 3) with the X-ray diffraction pattern of the sample.

The control of the model spectrum of IRS QPA is as follows. Firstly, if a new mineral not accounted for in DB1 appears in the sample, unidentified peaks remain on the X-ray diffraction pattern. In this case, they are quickly identified in interactive mode using IRS [5], and the reference spectrum of the found phase is added to DB1 for automatic identification of this mineral in other samples. Secondly, if some of the reference spectra poorly interpret the intensity of peaks on the X-ray diffraction pattern, they can be promptly adjusted using the «C+» and «C–» buttons. This procedure improves the accuracy of QPA1 performed by scaling the coefficients of the reference spectra of phases in the model spectrum. A sufficiently accurate QPA1 is necessary for the automatic formation of a selective task for Topas for a more accurate QPA using the Rietveld method.

The quality control of the Topas model X-ray diffraction pattern is performed by

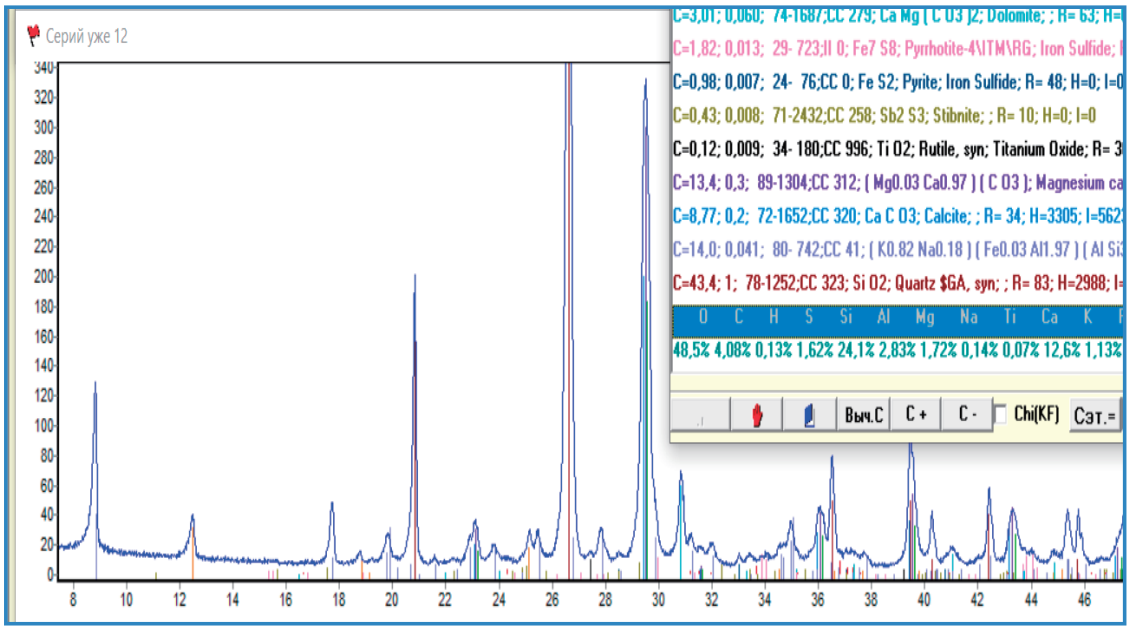



Figure 2 – X-ray diffraction pattern of the sample (blue line) and its modeled IRS QPA spectrum, constructed using reference spectra of phases from DB (colored vertical lines); in the left column of the color table, phase concentrations are shown, and in the bottom row, the calculated elemental composition of the sample is presented (for comparison with XRF analysis data).

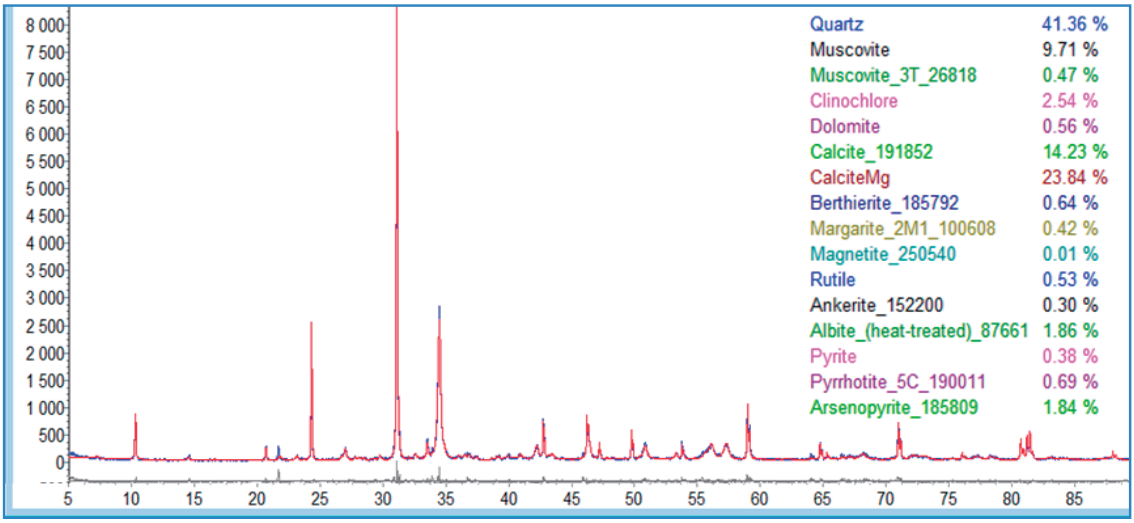



Figure 3 – Model diffraction pattern Topas (black line) and experimental diffraction pattern of the sample (red line); the gray line at the bottom shows their difference; the colored table shows the concentrations of mineral phases (% mass).

comparing it with the experimental X-ray diffraction pattern of the sample, shown at the bottom of Figure 3 (gray line). If the model does not match the X-ray diffraction pattern well, peaks are present on the difference line, which indicate which phase is poorly refined, and then it should be further refined in interactive mode using Topas.

The overall quality of modeling is determined by the value of the Rwp factor

of the Rietveld method, which shows the weighted relative difference between the modeled and experimental X-ray diffraction patterns. For complex samples (with around 15 phases), the Rwp value should not exceed 10-11% rel., otherwise, the entire XRD analysis should be revised, starting with a more thorough preparation of the sample. It is important to note that most errors are due to sample preparation, the methodology of which does not always consider individual sample characteristics (such as texture or particle size, aimed at preventing X-ray microabsorption, etc.), especially during continuous analysis.

Due to the complexity of the task, the implementation of QPA SMS in a specific production requires preliminary research into the peculiarities of the composition and atomic-crystalline structure of minerals, as well as fine-tuning for specific types of ores and products, followed by experimental operation at the customer's site. QPA SMS was implemented in 2022 at Olimpiada Mine, and during this time it has analyzed the mineral composition of over 20,000 different samples of sulfide gold-containing ores, containing an average of ~15 mineral phases out of ~50 possible ones. Currently, SFU is completing the development of Auto-QPA concentrates. The automated QPA operates on average at a rate of 15 min/sample, with a minimum detection limit of ~0.5 % mass./phase, depending on the mineral. At the same time, the measurement time of a precision X-ray diffraction pattern on a modern diffractometer also takes about 15 min/sample, which provides a continuous process of taking diffraction patterns and analyzing the mineral composition.

Automated QPA SMS can be adapted and implemented as part of R&D at any mining and processing enterprises (MPE) and enterprises of mining and metallurgical complex (MMC) for operational QPA of complex ores in ore management processes, technological control of concentration and processing products, at mapping of ore deposits, etc., in addition to the existing operational control of chemical element composition. Interested companies can receive a video with a real-time demonstration of the Auto-QPA process and other presentation materials.

## References


1 Igor Yakimov, Aleksandr Zaloga, Petr Dubinin, Oksana Bezrukova, Aleksandr Samoilo, Sergey Burakov, Eugene Semenkin, Maria Semenkina and Eugene Andruschenko. Application of Evolutionary Rietveld Method Based XRD Phase Analysis and a Self-Configuring Genetic Algorithm to the Inspection of Electrolyte Composition in Aluminum Electrolysis Baths // *Crystals* 2018, *8*(11), 402.

2 Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Method of Regularized Multipeak Reference Intensity Ratio for Quantitative X_ray Phase Analysis of Polycrystalline Materials // Inorg. Materials. 2011. Vol.47. №.15. P.63-68.

3 Yakimov I.S., Zaloga A.N., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis // Journal of Structural Chemistry. 2011. Vol. 52. Issue 2. P. 319-325.

4 Topas Bruker / https://topas.webspace.durham.ac.uk/

5 И.С. Якимов, С.Д. Кирик, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина, Т.А. Бабкина, С.И. Савушкина. Методический подход к разработке стандартных образцов фазового состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик // Стандартные образцы. 2015. №1. С. 3-15.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.258-265

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

***Коледова Е.С., Юхин Ю.М.***
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
naydenko@solid.nsc.ru

Висмут – редкий металл, содержание его в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-5}$ % по массе. Ежегодное мировое потребление висмута составляет 17–21 тыс. тонн. При этом порядка 77 % висмута используется в виде соединений [1].

Применяемые в медицине соединения висмута относятся к вяжущим, обволакивающим и антацидным средствам (Висмута субнитрат основной, Висмута субсалицилат основной, Викалин, Викаир, Де-Нол, Пилорид, Ксероформ, Дерматол) или противосифилитическим препаратам (Бийохинол, Бисмоверол) [2, 3].

Основной промышленный способ получения соединений висмута как с органическими, так и с неорганическими анионами – гидролитическое осаждение [4, 5]. Вследствие хорошей растворимости висмута в азотной кислоте с практической точки зрения интерес представляют азотнокислые растворы, обычно используемые в промышленности при получении соединений висмута. Обычно осаждение висмута из растворов ведут добавлением щелочных реагентов или соответствующих растворов органических соединений при строгом соблюдении значений pH среды и температуры. При этом требуется дополнительный расход щелочного реагента для нейтрализации кислоты, выделяющейся при гидролизе висмута, и не всегда удается получить продукт высокой чистоты, поскольку происходит соосаждение с висмутом примесных металлов (Pb, Zn, Cu, Ag и др.).

Требования, которые предъявляются к соединениям, используемым в медицине, – это, в первую очередь, высокая чистота по содержанию примесных металлов и нитрат-ионов, а также высокая терапевтическая активность. Таким образом, разработка экологически безопасных технологий для получения соединений висмута высокой чистоты является актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты исследований по переработке металлического висмута с получением соединений высокой чистоты для медицины.

Показано, что висмут в растворах хлорной и азотной кислот при концентрации более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в области pH 0–1 существует в виде гексаядерного гидроксокомплекса состава $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$. Данный комплекс оказывает определяющую роль при осаждении висмута из хлорнокислых и азотнокислых растворов и принимает активное участие при осаждении или экстракции висмута из растворов в виде соединений различного состава. При этом в процессе гидролиза в комплексе $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ меняется лишь соотношение мостиковых оксо- и гидроксогрупп с сохранением остова $Bi_6O_8^{2+}$, который является центральным структурным звеном.

Проведенные исследования показали, что предварительное окисление металлического висмута до оксида введением в его расплав при температуре 320 °С и перемешивании технического оксида висмута с последующим повышением температуры и дальнейшей обработкой полученного технического оксида висмута концентрированными растворами азотной кислоты при температуре (25±5) °С позволяет получать висмут азотнокислый пятиводный состава $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота. Установлено, что в результате гидролитической очистки висмута осаждением его из азотнокислых растворов при температуре 50 °С и выше в виде соединения состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}H_2O$ с последующей обработкой концентрированными растворами азотной кислоты может быть получен висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты.

Показана целесообразность гидролитической переработки металлического висмута с получением основного нитрата и оксида реактивной чистоты, основанная на растворении оксида висмута технической чистоты в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л, гидролитической очистке висмута от примесных металлов добавлением раствора нитрата висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1 с последующим доведением pH смеси водным раствором аммиака до 1. Для получения мелкокристаллического оксида висмута осадок основного нитрата висмута обрабатывали раствором карбоната аммония и прокаливали основной карбонат висмута состава $(BiO)_2CO_3$ до оксида при температуре (380±20) °С.

Результаты исследования процессов осаждения висмута из хлорно- и азотнокислых растворов показали, что в зависимости от концентрации добавляемой в систему лимонной кислоты и температуры процесса идет образование трех соединений различного состава. При осаждении из хлорно- и азотнокислых растворов добавлением к ним растворов лимонной кислоты или цитрата натрия при температурах (23±2) и (60±1) °С и отношении цитрат-ионов к висмуту, меньших или равных 0,7, висмут осаждается в виде рентгеноаморфного продукта состава $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4{\cdot}6H_2O$. При температуре процесса (23±2) °С и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту в растворе не менее 1,0 он осаждается в виде соединения состава $BiOC_6H_7O_7{\cdot}H_2O$, а при температуре (60±1) °С осаждаемое соединение имеет состав $BiC_6H_5O_7$. Также показано, что в случае проведения процесса осаждения висмута из азотнокислых растворов при мольном отношении лимонной кислоты к висмуту, равном 0,90–0,99, и температуре процесса 50–90 °С удается количественно осадить висмут в виде цитрата состава $BiC_6H_5O_7$, при этом увеличивая полноту использования лимонной кислоты и получая более чистый по содержанию примесных металлов продукт.

Показана также возможность получения висмута цитрата состава $BiC_6H_5O_7$ высокой чистоты по содержанию примесных металлов с содержанием нитрат-ионов менее 0,05 % в результате взаимодействия висмута оксида с раствором лимонной кислоты при молярном отношении кислоты к висмуту, равном 1,0–1,15, и концентрации молочной кислоты в растворе 0,5–1,1 моль/л.

Проведенные исследования свидетельствуют, что при обработке цитрата

висмута раствором гидроксида калия могут быть получены растворы с концентрацией висмута 61 г/л. Показано, что используемый в медицине при приготовлении противоязвенных лекарственных средств цитрат висмута-калия может быть получен в виде моногидрата состава $KBiC_6H_4O_7 \cdot H_2O$ как в результате упаривания данных висмут-калий-цитратсодержащих растворов, так и при обработке водным раствором гидроксида калия цитрата висмута при молярном и весовом их отношении, равном 1,0. В последнем случае степень извлечения висмута в продукт составляет не менее 99,9 % и требуется лишь сушка полученного пастообразного продукта при (70±3) °С.

Установлено, что в результате обработки цитрата висмута концентрированными растворами гидроксида аммония могут быть получены растворы, содержащие 210–360 г/л висмута. Показано, что при обработке цитрата висмута водным раствором гидроксида аммония при молярном отношении гидроксида аммония к висмуту, равном 1,1–1,2, и при весовом отношении водного раствора гидроксида аммония к цитрату висмута, равном 2,0–4,0, с последующей сушкой полученного продукта при (90 ± 10) °С образуется висмут-аммоний цитрат состава $(NH_4)BiC_6H_4O_7 \cdot 3H_2O$, а степень извлечения висмута в продукт составляет 99,5%.

Показана возможность получения висмут-калий-аммоний-цитратсодержащих растворов путем растворения лимонной кислоты в воде, добавлением к полученному раствору гидроксидов калия и аммония с последующим добавлением при температуре (85±3) °С и pH 9 оксида висмута. Установлено, что оксид висмута для получения висмут-калий-аммоний-цитратсодержащих растворов должен удовлетворять следующим требованиям: удельная поверхность более 0,7 $м^2/г$ и насыпная плотность менее 1,4 $г/см^3$. При этом висмут-калий-аммоний-цитратсодержащие растворы могут быть использованы для получения субстанции для противоязвенного лекарственного средства типа Де-Нол (Нидерланды) путем его кристаллизации при (65±5) °С или распылительной сушки при 200 °С, а также в виде жидкого висмутсодержащего средства. При этом содержание нитрат-ионов в образцах висмут-калий-аммоний цитратов не превышает 0,03 %, что позволяет рекомендовать данные продукты для получения чистого по содержанию нитрат-ионов висмут-калий-аммоний цитрата.

Показана целесообразность получения основного салицилата висмута высокой чистоты по содержанию примесных металлов и нитрат-ионов для медицины путем перевода основного нитрата висмута состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ в оксид обработкой раствором гидроксида натрия при мольном соотношении гидроксида натрия к основному нитрату висмута, равном 6,0–12,5, и далее в основной салицилат висмута состава $BiC_7H_5O_4$ в результате обработки оксида висмута молочно-салициловокислым раствором при мольном отношении салициловой кислоты к оксиду висмута, равном 2,1–2,3, и температуре процесса 60–85 °С.

Предложен вариант гидролитической переработки металлического висмута с получением оксогидроксотрибромфенолята висмута фармакопейного состава $[Bi_6O_6(OH)_2](C_6H_2Br_3O)_4$, основанный на растворении оксида висмута технической чистоты в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л, гидролити-

ческой очистке висмута от примесных металлов добавлением раствора азотнокислого висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1 с последующим доведением pH смеси водным раствором аммиака до 1. Осадок висмута нитрата основного промывали водой при 60 °С, растворяли его в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л, добавляли к полученному раствору уксусную кислоту, раствор трибромфенолята натрия и устанавливали pH реакционной смеси постепенным добавлением раствора гидроксида натрия 6,5–7,5 при температуре 25–35 °С. Постепенно повышали температуру реакционной смеси до 90–95 °С, поддерживая pH 6,5–7,5 добавлением раствора гидроксида натрия. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили на противнях из коррозионностойкой стали при температуре 90–110 °С.

Проведенные исследования свидетельствуют, что получение лактата висмута состава $BiC_9H_{15}O_9$ целесообразно осуществлять в результате взаимодействия оксида висмута с раствором молочной кислоты при молярном отношении лактат-ионов к висмуту, равном 3,0 и температуре процесса (55±3) °С с последующей промывкой продукта изопропиловым спиртом. Показана возможность получения водных и аммонийсодержащих растворов лактата висмута, которые могут быть использованы для приготовления лекарственных средств, а также мелкокристаллического оксида висмута термическим разложением лактата висмута, который может быть использован для приготовления функциональных материалов.

## Список литературы


1 Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
2 Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
3 Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Логутенко О.А. Висмут и его соединения в медицине / М.: РАН, 2022. 234 с.
4 Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут / Алма-Ата: Наука, 1989. 315 с.
5 Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов / Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. 360 с.

# METAL BISMUTH PROCESSING TO OBTAIN THE COMPOUNDS FOR MEDICINE

*Koledova E.S., Yukhin Yu.M.*
Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
naydenko@solid.nsc.ru

Bismuth is one of rare metals, its content in the Earth's crust is $2 \cdot 10^{-5}$ wt. %. The annual world consumption of bismuth is 17–21 thousand tons, and bismuth compounds account for about 77 % of this amount [1].

Bismuth compounds applied in medicine relate to binding, coating and antacid agents (basic Bismuth subnitrate, basic Bismuth subsalicylate, Vicalin, Vicair, De-Nol, Pilorid, Xeroform, Dermatol) or antiluetic drugs (Biiochinolum, Bismoverolum) [2, 3].

The main industrial method to obtain bismuth compounds with organic and inorganic anions is hydrolytic precipitation [4, 5]. Due to the high solubility of bismuth in nitric acid, the solutions in nitric acid that are usually used in industry to obtain bismuth compounds are of significant interest from the practical point of view. Bismuth is usually precipitated from solutions by adding alkaline reagents or the corresponding solutions of organic compounds with the strict control of pH and temperature. An additional consumption of the alkaline reagent is required to neutralize the acid released during bismuth hydrolysis, and it is not always easy to obtain high-purity product because of bismuth co-precipitation with impurity metals (Pb, Zn, Cu, Ag, etc.).

The requirements applied to the compounds used in medicine include first of all high purity with respect to extrinsic metals and nitrate ions, as well as high therapeutic activity. So, the development of environmentally friendly technologies for obtaining high-purity bismuth compounds is an urgent task.

In the present work, the results of studies aimed at metal bismuth processing with the formation of high-purity compounds for medicine are presented.

It is shown that bismuth exists in the solutions of chloric and nitric acids in the concentration higher than $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L within pH 0–1 in the form of hexanuclear hydroxocomplex with the composition $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$. This complex plays the decisive part in bismuth precipitation from perchloric and nitric acid solutions, and actively participates in bismuth precipitation or extraction from solutions in the form of various compounds. During hydrolysis, only the ratio of bridging oxo and hydroxo groups varies in the complex $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$, with the conservation of $Bi_6O_8^{2+}$ scaffold, which is the central structural unit.

The studies show that preliminary oxidation of metal bismuth to form the oxide by introducing technical-grade bismuth oxide into bismuth melt at 320 °C under mixing, followed by temperature rise and subsequent treatment of the resulting technical-grade bismuth oxide with the concentrated solutions of nitric acid at a temperature of (25±5) °C, allows us to obtain bismuth nitrate pentahydrate with the composition $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ and to eliminate the release of toxic nitrogen oxides into the atmosphere. It is established that high-purity bismuth nitrate pentahydrate may be obtained as a result of the hydrolytic

purification of bismuth through its precipitation from nitric acid solutions at a temperature of 50 °C and higher in the form of $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, followed by subsequent treatment with the concentrated solutions of nitric acid.

The relevance of hydrolytic processing of metal bismuth with the formation of basic nitrate and the oxide of reagent-grade purity is demonstrated, based on the dissolution of technical-grade bismuth oxide in nitric acid with the concentration of 7 mol/L, hydrolytic purification of bismuth from impurity metals by adding the solution of bismuth nitrate to water heated to 60 °C, at the volume ratio of water to bismuth-containing solution 9 : 1, followed by bringing pH of the mixture to 1 with the aqueous ammonia solution. To obtain fine-crystalline bismuth oxide, the precipitated basic bismuth nitrate was treated with ammonium carbonate solution, and then basic bismuth carbonate $(BiO)_2CO_3$ was calcined at a temperature of (380±20) °C to form the oxide.

Studies of the processes of bismuth precipitation from chloric and nitric acid solutions show that three different compounds are formed, depending on the concentration of citric acid added into the system and on process temperature. During precipitation from chloric and nitric acid solutions by adding citric acid or sodium citrate at a temperature of (23±2) and (60±1) °C, with citrate ion to bismuth ratio lower than or equal to 0,7, bismuth precipitates in the form of an X-ray amorphous product with the composition $Bi_6(OH)_6(C_6H_5O_7)_4 \cdot 6H_2O$. At the process temperature of (23±2) °C and the molar ratio of citrate ions to bismuth in solution not less than 1,0, it precipitates in the form of the compound $BiOC_6H_7O_7 \cdot H_2O$, while at a temperature of (60±1) °C the precipitated compound is $BiC_6H_5O_7$. It is also shown that bismuth precipitation from nitric acid solutions at the molar ratio of citric acid to bismuth equal to 0,90–0,99, and process temperature 50–90 °C, results in the quantitative precipitation of citrate $BiC_6H_5O_7$, thus the completeness of citric acid consumption is enhanced, and the purity of the product with respect to extrinsic metals is higher.

The possibility to obtain high-purity (with respect to extrinsic metals) bismuth citrate $BiC_6H_5O_7$ with nitrate ion content less than 0,05 % as a result of bismuth oxide interaction with citric acid solution at the molar ratio of the acid to bismuth equal to 1,0–1,15, and with lactic acid concentration 0,5–1,1 mol/L in solution is also demonstrated.

The results of studies provide evidence that the treatment of bismuth citrate with potassium hydroxide solution may lead to obtaining the solutions with bismuth concentration 61 g/L. It is shown that bismuth-potassium citrate, which is used in medicine to prepare antiulcer agents, may be obtained in the form of monohydrate $KBiC_6H_4O_7 \cdot H_2O$ either through evaporation of these bismuth-potassium-containing solutions or through the treatment of bismuth citrate with potassium hydroxide at their molar and weight ratio equal to 1,0. In the latter case, the degree of bismuth recovery into the product is not less than 99,9 %, only the pasty product is to be dried at (70±3) °C.

It is established that the treatment of bismuth citrate with the concentrated solutions of ammonium hydroxide may give the solutions containing bismuth in the concentration of 210–360 g/L. It is shown that bismuth-ammonium citrate $(NH_4)BiC_6H_4O_7 \cdot 3H_2O$ may be obtained by the treatment of bismuth citrate with the

aqueous solution of ammonium hydroxide at the molar ratio of ammonium hydroxide to bismuth equal to 1,1–1,2, and at the weight ratio of the aqueous ammonium hydroxide solution to bismuth citrate equal to 2,0–4,0, after subsequent drying of the product at (90 ± 10) °C; the degree of bismuth recovery into the product is 99,5%.

The possibility to obtain bismuth-potassium-ammonium-citrate-containing solutions by dissolving citric acid in water, adding potassium and ammonium hydroxides to the solution, and then adding bismuth oxide at a temperature of (85±3) °C and pH 9 is demonstrated. It is determined that bismuth oxide for obtaining bismuth-potassium-ammonium-citrate-containing solutions should meet the following requirements: specific surface area is to be more than 0,7 $m^2/g$, and packed density less than 1.4 $g/cm^3$. Bismuth-potassium-ammonium-citrate-containing solutions may be used to obtain the substance for an antiulcer pharmaceutical agent like De-Nol (the Netherlands) through crystallization at (65±5) °C or spray drying at 200 °C, or in the form of a liquid bismuth-containing agent. The content of nitrate ions in the samples of bismuth-potassium-ammonium citrates does not exceed 0,03 %, which allows us to recommend these products for obtaining bismuth-potassium-ammonium citrate which would be pure with respect to nitrate ion content.

The reasonability to obtain basic bismuth salicylate, with high purity against the content of extrinsic metal ions and nitrate ions, for medicine by transforming basic bismuth nitrate $[Bi_6O_5(OH)_3]\cdot(NO_3)_5\cdot 3H_2O$ into the oxide through the treatment with sodium hydroxide solution at the molar ratio of sodium hydroxide to basic bismuth nitrate equal to 6,0–12,5, and then into basic bismuth salicylate $BiC_7H_5O_4$ as a result of bismuth oxide treatment with a lactic-salicylic acid solution at the molar ratio of salicylic acid to bismuth oxide equal to 2,1–2,3, and process temperature 60–85 °C.

A version of hydrolytic processing of metal bismuth to obtain pharmacopeial oxohydroxotribromophenolate of composition $[Bi_6O_6(OH)_2](C_6H_2Br_3O)_4$ is proposed on the basis of the dissolution of technical-grade bismuth oxide in nitric acid with the concentration of 7 mol/L, hydrolytic purification of bismuth from extrinsic metals by adding the solution of bismuth nitrate into water heated to 60 °C at the volume ratio of water to bismuth-containing solution 9 : 1, and subsequent addition of the aqueous solution of ammonia to reach pH 1. The precipitated basic bismuth nitrate was washed with water at 60 °C, dissolved in nitric acid with the concentration of 7 mol/L, then acetic acid and sodium tribromophenolate solution were added, and reaction mixture pH was adjusted to 6,5–7,5 by the gradual addition of sodium hydroxide solution 25–35 °C. The temperature of reaction mixture was increased gradually to 90–95 °C, while pH was maintained at 6,5–7,5 by adding sodium hydroxide solution. The precipitate was separated by filtering, washed with water, and dried on a drip pan made of corrosion-proof steel at a temperature of 90–110 °C.

The investigation provides evidence that it is reasonable to obtain bismuth lactate $BiC_9H_{15}O_9$ through the interaction of bismuth oxide with the solution of lactic acid at the molar ratio of lactate ions to bismuth equal to 3,0 and process temperature (55±3) °C, with subsequent washing with isopropyl alcohol. The possibility is demonstrated to obtain aqueous and ammonium-containing

solutions of bismuth lactate that may be used to prepare pharmaceuticals, as well as fine crystalline bismuth oxide, through thermal decomposition of bismuth lactate, which may be used to prepare functional materials.

## References


1 Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
2 Mashkovskiy M.D. Pharmaceutical Products. 16th ed.. Moscow: Novaya Volna, 2019. (In Russ.).
3 Yukhin Yu.M., Koledova E.S., Logutenko O.A. Bismuth and Its Compounds in Medicie. Moscow: RAS, 2022. (In Russ.).
4 Polyvyanniy I.R., Ablanov A.D., Batyrbekova S.A. Bismuth. Alma-Ata: Nauka, 1989. (In Russ.).
5 Yukhin Yu.M., Mikhaylov Yu.I. Chemistry of Bismuth Compounds and Materials. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2001. (In Russ.).

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.266-274

# ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВИСМУТИСТОГО СВИНЦА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ВИСМУТА

***Даминов А.С.*[1], *Спирин К.Э.*[1], *Юхин Ю.М.*[2]**
[1]ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
info@cesium.ru

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi).

В процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов получают висмутистый свинец с содержанием висмута 6 – 40%, который является исходным сырьем для получения металлического висмута [1-3]. Висмутистый свинец перерабатывают обычно электролизом в кремнефтористоводородном электролите (способ Беттса), содержащем 40–45 г/л свинца, 90–100 г/л кремнефтористоводородной кислоты с добавкой столярного клея с получением висмутовых шламов, содержащих 85–90% висмута, 1-5% свинца и чернового свинца. Процесс электролиза продолжителен (6–7 суток), а полученные продукты требуют дальнейшего рафинирования от меди, серебра, цинка, сурьмы, теллура и других металлов. Недостатками данного способа являются относительно низкая степень разделения висмута и свинца, а также токсичность свинецсодержащего кремнефтористоводородного электролита ($H_2SiF_6$, $PbSiF_6$) [2]. В работе [4] показана возможность переработки порошкообразных дроссов, содержащих 12–17% Bi, путем их переплавки под слоем электролита $PbCl_2$ – $ZnCl_2$ – KCl – NaCl с получением свинцово-висмутового сплава, содержащего 55–65% висмута.

Известен способ электрохимического рафинирования свинца от висмута с использованием в качестве электролита расплавленного едкого натра. При этом висмут, извлекаемый из рафинируемого металла, накапливают в электролите в виде взвеси, а при регенерации электролита выщелачиванием в воде получают концентрат, содержащий до 95,3 висмута [5]. В работе [6] приведены данные пироэлектрометаллургической переработки висмутистых дроссов и оксидов – промпродуктов рафинирования чернового свинца способом Кролля – Беттертона - с получением висмута чернового. В ходе работы электролитическую переработку висмутистого свинца осуществляли при температуре 550 °С, а электролитом служил расплав следующего состава ( в %): хлорид натрия – 7, хлорид калия – 35, хлорид свинца – 18 и хлорид цинка – 40. Полученный в результате переработки анодный продукт содержал 93,2% висмута и 4,14% свинца;.а катодный – 0,033% висмута и 97,83% свинца.

Общими недостатками всех перечисленных способов является необходимость использования сложного аппаратурного оформления процесса электролиза, использование агрессивных растворов, расплавов солей и щелочей, а также получение свинца и висмута в виде черновых металлов, что требует дальнейшей сложной очистки их от примесных металлов.

В работе [7] показана целесообразность получения азотнокислого свинца и чернового висмута из полупродуктов свинцового производства, минуя стадию получения чистых металлов. Переработку висмутистого свинца, содержащего 83,8% свинца и 15,8% висмута осуществляли выщелачиванием свинца раствором азотной кислоты с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида, для удаления оксидов азота, из расчета 125 г карбамида на 1,0 кг сплава. В результате получен азотнокислый свинец квалификации «хч» и металлический висмут в виде порошка марки Ви 1, содержащего 98,9% висмута и 1,08% свинца. Степень извлечения свинца в соль составила 80 – 85%.

В настоящей работе приведены результаты укрупненных лабораторных испытаний гидрометаллургической переработки висмутистого свинца с получением соединений свинца и висмута высокой чистоты.

Растворение свинцово-висмутистого сплава осуществляли в растворе азотной кислоты с концентрацией 4,1 – 4,3 моль/л. Из таблицы видно, что при концентрации азотной кислоты в растворе менее 4,1 моль/л осадок с наряду с висмутом содержит не менее 1,4% свинца, а при концентрации азотной кислоты в растворе более 4,3 моль/л висмут переходит в раствор полностью, но при этом концентрация кислоты в растворе составляет более 0,7 моль/л. Для полного осаждения висмута из свинецсодержащего раствора его корректировали карбонатом свинца. Добавление карбоната свинца в раствор до его pH 2,0 – 3,0 позволяет практически полностью (до 0,011 г/л) осадить висмут и повысить концентрацию свинца в растворе.

Укрупненные лабораторные испытания проводили следующим образом: в реактор из нержавеющей стали емкостью 20 л заливали 12,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л и добавленными в нее 150 г карбамида. Нагревали раствор до 60 °С, добавляли к нему при перемешивании 3,0 кг свинцово-висмутистого сплава марки ССВ6 ТУ 1725– 205– 00194429-2016 АО « Уралэлектромедь» в виде гранул, содержащего (в %): 92,0 - свинца; 7,9 - висмута; 0,00043 - цинка; 0,001- железа; 0,0003 - меди; 0,00096 - серебра; 0,00005 - кадмия и проводили выщелачивание свинца в течение 4 ч при 70-75 °С. К полученному раствору, содержащему 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты, добавляли при перемешивании 277 г карбоната свинца со стадии переработки маточного раствора до установления pH раствора 2,0-3,0 и перемешивали раствор 1 ч при 60 °С. Висмутсодержащий осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 1,0 л дистиллированной воды нагретой до 60 °С и направляли промывной раствор, содержащий 24,8 г/л свинца и 0,015 г/л висмута на стадию растворения сплава.

Свинецсодержащий раствор (11,4 л), содержащий 260,7 г/л свинца и 0,003 г/л висмута упаривали до объема 740 мл

при pH 2,0 – 2,3, которое создавали добавлением раствора азотной кислоты. Свинец азотнокислый отфильтровывали и сушили при 80 °С. Получено 4,32 кг свинца азотнокислого (нитрата) с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, массовой долей нерастворимых в воде веществ не более 0,005% и хлоридов не более 0,0005%, с содержанием примесных металлов (в %): железа – 0,0002; меди – 0,0001; магния – 0,0006; суммы калия и натрия – менее 0,004; кальция – 0,0008; висмута –0,0005; серебра–0,0001, что соответствует требованиям ГОСТ 4236-77 для квалификации «хч». Прямое извлечение свинца в продукт из висмутистого свинца составляет 97,8%.

Маточный раствор в количестве 740 мл, содержащий 290 г/л свинца и 0,003 г/л висмута разбавляли в 4 раза дистиллированной водой, добавляли к раствору при перемешивании и 22 °С углеаммонийную соль до pH раствора 7 – 8 и перемешивали раствор в течение 1 ч. Осадок карбоната свинца отфильтровывали и сушили при 100 °С. Получено 277 г карбоната свинца и его направляли на стадию корректировки свинецсодержащего раствора. Маточный раствор содержит при этом нитрат аммония а также 0,001 г/л свинца и менее 0,001 г/л висмута. В результате его упаривания получена аммонийная селитра.

Таблица

**Сплав свинцово-висмутистый.**
**Марка ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь».**
**Содержание (в %): свинец – 92,0; серебро – 0,00096; висмут – 7,9.**
**Навеска сплава (Р) – 100 г. Концентрация азотной кислоты 14,0 моль/л.**
**Условия растворения: температура (75±5)°С; $\tau$ = 3 ч. Навеска $(NH_2)_2CO$ – 5 г.**
**Ж/Т - весовое отношение жидкого к твердому.**

| № п/п | Состав исходного раствора | | | | Состав полученного раствора | | | | Состав осадка | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{HNO3}$, мл | $V_{H2O}$, мл | $[HNO_3]$, моль/л | Ж/Т | V, мл | Pb, г/л | Bi, г/л | $HNO_3$, моль/л | Вес, г | Pb, % | Bi, % |
| 1 | 86,4 | 313,6 | 3,0 | 4,39 | 395 | 228,6 | 0,013 | 0,08 | 9,6 | 17,8 | 82,2 |
| 2 | 100,0 | 300,0 | 3,5 | 4,46 | 396 | 230,5 | 0,12 | 0,11 | 8,6 | 8,2 | 91,8 |
| 3 | 108,6 | 291,4 | 3,8 | 4,49 | 398 | 230,3 | 0,34 | 0,13 | 8,1 | 3,2 | 96,8 |
| 4 | 114,1 | 285,9 | 4,0 | 4,52 | 400 | 229,7 | 0,53 | 0,15 | 7,8 | 1,2 | 98,8 |
| 5 | 117,1 | 282,9 | 4,1 | 4,53 | 400 | 230,0 | 1,54 | 0,25 | 7,3 | 0,15 | 97,6 |
| 6 | 120,0 | 280,0 | 4,2 | 4,54 | 400 | 230,0 | 19,75 | 0,56 | - | - | - |
| 7 | 122,9 | 277,1 | 4,3 | 4,55 | 400 | 224,1 | 19,75 | 0,64 | 3,8 | 62,5* | 0,076 |
| 8 | 125,7 | 274,3 | 4,4 | 4,57 | 400 | 205,1 | 19,75 | 0,78 | 15,9 | 62,5* | 0,069 |
| 9 | 128,6 | 271,4 | 4,5 | 4,59 | 400 | 182,8 | 19,75 | 0,98 | 30,2 | 62,5* | 0,065 |
| 10 | 142,9 | 257,1 | 5,0 | 4,65 | 398 | 100,9 | 19,84 | 1,49 | 82,9 | 62,6* | 0,068 |

Примечание: * свинец в осадке содержит $Pb(NO_3)_2$

В работе рассмотрен также вариант осаждения карбоната свинца из свинецсодержащего азотнокислого раствора добавлением к нему раствора карбоната натрия по следующей реакции:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3\downarrow + 2NaNO_3. \quad (1)$$

Для полноты осаждения свинца важно, чтобы значение pH раствора было больше 3. Полученный карбонат свинца промывали дважды дистиллированной водой, поскольку он малорастворим в воде (ПР=1,0·10-13 при 18 °С) [8]. В результате термического разложения карбоната свинца при 400 °С получен оксид свинца по реакции:

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2\uparrow. \quad (2)$$

Полученный оксид свинца соответствует маркам: глет Г-3, Г-4 и Г-5 ГОСТ 5539-73. Выход свинца в продукт составляет 97,2%.

Получаемый в процессе выщелачивания свинца висмутсодержащий осадок представляет собой оксогидроксонитрат состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ и при его обработки раствором азотной кислоты с концентрацией 6 – 7 моль/л висмут может быть полностью переведен в раствор. Висмутсодержащий осадок в количестве 330 г с содержанием висмута 71,7% и свинца – 0,11% обрабатывали при перемешивании раствором, содержащим 750 мл азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60 – 70 °С в течение 2 ч. Раствор фильтровали и 700 мл раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л азотной кислоты, разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов осуществляли путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до pH раствора 0,9 при температуре 55 °С.

Маточный раствор в количестве 2,1 л с концентрацией висмута 4,8 г/л отделяли от осадка декантацией. Осадок промывали однократно 1,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60 °С, переносили осадок на противень из нержавеющей стали и сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч. Полученный висмут нитрат основной состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ в количестве 312 г содержал (в %): окись висмута – 81,30,1; свинец – 0,0008; цинк – < 0,00004; железо – 0,0005; сурьма – < 0,00005; медь – 0,0001; серебро – 0,0004; мышьяк – < 0,00005; кадмий – < 0,000001; теллур – < 0,000005; кальций – 0,0003; магний – 0,0004; натрий – 0,0008; хлориды – < 0,003, что соответствует требованиям ТУ 2624-272-05785359-99 для квалификации «хч». Прямое извлечение висмута в продукт из свинцово-висмутистого сплава с получением висмута нитрата основного квалификации «хч» составляет 94,5%, удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,62 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,54 $г/см^3$.

Прокаливанием висмута нитрата основного при температуре (620±20) °С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % 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 равна 0,54 $м^2/г$, а насыпная плотность 1,86 $г/см^3$.

Маточные и промывные растворы объединяли и осаждали висмут из раствора практически полностью при pH 7 добавлением углеаммонийных солей. Раствор, содержащий 0,0004 г/л висмута и 0,001 свинца, отделяли от осадка фильтрацией и направляли осадок на стадию растворения висмутистого свинца.

## Список литературы


1 Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
2 Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. - Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
3 Дьяков В.Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. М.: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020. – 164 с.
4 Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г., Беленький Б.С. и др. Электролитическое разделение висмутистого свинца в расплавах // Цветная металлургия. 1996, № 24. С. 19–23.
5 Пат. РФ № 2254389 МПК С 22 13/06. Способ электрохимического рафинирования свинца от висмута. Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В. – Заявлено 06.11.2003; Опубл. 20.06.2005. Бюл. №17.
6 Королев А.А., Сергейченко С.В., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И.,Воинков Р.С. Пироэлектрометаллургическая переработка висмутсодержащих оксидов // Металлургия и материаловедение. 2021. Т.25, № 6. С. 795 – 806.
7 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. Т. 53, 1978. – С. 76–83.
8 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

# HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF LEAD BISMUTHINE WITH THE FORMATION OF HIGH-PURITY COMPOUNDS OF LEAD AND BISMUTH

***Daminov A.S.*[1], *Spirin K.E.*[1], *Yukhin Yu.M.*[2]**
[1]Rare Metals Plant LLC, Novosibirsk Region, Russia
[2]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
info@cesium.ru

The compounds of lead and bismuth are extensively used in various areas of modern technologies. The initial raw material for obtaining these compounds are pure metals: lead of C2 grade (not less than 99% Pb) and bismuth of Vi1 grade (not less than 98% Bi).

Pyrometallurgical processing of lead-, copper-, tungsten-molybdenum- and tin-containing concentrates gives lead bismuthine with bismuth content 6–40%, which is the initial raw material for obtaining metal bismuth [1-3]. Lead bismuthine is usually processed by means of electrolysis in hydrofluorosilicic electrolyte (Betts process) containing lead 40–45 g/L, hydrofluorosilicic acid 90–100 g/L with the addition of carpenters glue to obtain bismuth-containing slurries that contain bismuth 85–90%, lead 1-5%, and raw lead. Electrolysis is lengthy (6–7 days), and the products require further refinement to remove copper, silver, zinc, antimony, tellurium and other metals. The drawbacks of this method include relatively low degree of bismuth and lead separation, and toxicity of lead-containing hydrofluorosilicic electrolyte ($H_2SiF_6$, $PbSiF_6$) [2]. The possibility to process powdered dross containing 12–17% Bi by re-fusion under the layer of $PbCl_2$ – $ZnCl_2$ – KCl – NaCl electrolyte with the formation of lead-bismuth alloy containing bismuth 55–65% was demonstrated in [4].

A method of electrochemical refinement of lead from bismuth with fused sodium hydroxide as electrolyte is known. In this process, bismuth extracted from the metal under refinement is accumulated in the electrolyte as a suspension, and electrolyte regeneration by leaching in water leads to the concentrate containing bismuth up to 95,3 % [5]. The data related to the pyroelectrometallurgical treatment of bismuth-containing dross and oxides, as the middling products of raw lead refinement through Kroll-Betterton process to obtain crude bismuth are reported in [6]. Electrolytic treatment of lead bismuthine was carried out in that work at a temperature of 550 °C, and the melt used a an electrolyte contained (in %): sodium chloride – 7, potassium chloride – 35, lead chloride – 18, and zinc chloride – 40. The anode product obtained as a result of processing contained bismuth 93,2% and lead 4,14%; the cathode product contained bismuth 0,033% and lead 97,83%.

The common disadvantages of all the listed methods are the necessity to apply complicated instrumentation of electrolysis, the use of aggressive solutions, salt and alkali melts, and the formation of lead and bismuth as crude metals requiring further complicated purification from extrinsic metals.

The authors of [7] demonstrated the reasonability to obtain lead nitrate and crude bismuth from the intermediate products of lead works avoiding the stage of obtaining pure metals. Lead bismuthine containing lead 83,8% and bismuth 15,8% was processed by lead leaching with the 4,0

mol/L solution of nitric acid in the presence of carbamide, to remove nitrogen oxides, so that 125 g of carbamide was used per 1,0 kg of the alloy. As a result, lead nitrate of chemically pure reagent grade and metal bismuth as a powder of Vi 1 grade containing bismuth 98,9% and lead 1,08% were obtained. The degree of lead recovery into the salt was 80 – 85%.

In the present work, we report on the results of scaled-up laboratory tests of the hydrometallurgical treatment of lead bismuthine to obtain high-purity compounds of lead and bismuth.

The dissolution of lead-bismuth alloy was carried out in the solution of nitric acid with the concentration 4,1–4,3 mol/L. One can see in the Table that for nitric acid concentration below 4,1 mol/L the deposit contains not less than 1,4% lead along with bismuth, while for nitric acid concentration higher than 4,3 mol/L bismuth completely passes into solution, but in this situation the concentration of the acid in solution is more than 0,7 mol/L. To achieve complete precipitation of bismuth from the lead-containing solution, correction with lead carbonate was involved. The addition of lead carbonate into the solution to obtain solution pH 2,0–3,0 allows almost complete (down to 0,011 g/L) precipitation of bismuth, and the concentration of lead in the solution increases.

The scaled-up laboratory tests were carried out as follows: 12,0 L of nitric acid with the concentration 4,2 mol/L and 150 g of carbamide added into the acid were placed in a reactor 20 L in volume,

**Table – Lead-bismuth alloy.**
**Grade SSV6 TU 1725-205-00194429-2016 Uralelektromed JSC.**
**Content (%): lead 92,0; silver 0,00096; bismuth 7,9.**
**Weighted portion of the alloy (P) 100 g. Concentration of nitric acid 14,0 mol/L.**
**Dissolution conditions: temperature (75±5)°C; $\tau$ = 3 h. Weighted portion of $(NH_2)_2CO$ – 5 g. L/S – the ratio of liquid to solid by weight.**

| No. | Composition of initial solution | | | | Composition of resulting solution | | | | Composition of the precipitate | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{HNO3}$, mL | $V_{H2O}$, mL | $[HNO_3]$, mol/L | L/S | V, mL | Pb, g/L | Bi, g/L | $HNO_3$, mol/L | Mass, g | Pb, % | Bi, % |
| 1 | 86,4 | 313,6 | 3,0 | 4,39 | 395 | 228,6 | 0,013 | 0,08 | 9,6 | 17,8 | 82,2 |
| 2 | 100,0 | 300,0 | 3,5 | 4,46 | 396 | 230,5 | 0,12 | 0,11 | 8,6 | 8,2 | 91,8 |
| 3 | 108,6 | 291,4 | 3,8 | 4,49 | 398 | 230,3 | 0,34 | 0,13 | 8,1 | 3,2 | 96,8 |
| 4 | 114,1 | 285,9 | 4,0 | 4,52 | 400 | 229,7 | 0,53 | 0,15 | 7,8 | 1,2 | 98,8 |
| 5 | 117,1 | 282,9 | 4,1 | 4,53 | 400 | 230,0 | 1,54 | 0,25 | 7,3 | 0,15 | 97,6 |
| 6 | 120,0 | 280,0 | 4,2 | 4,54 | 400 | 230,0 | 19,75 | 0,56 | - | - | - |
| 7 | 122,9 | 277,1 | 4,3 | 4,55 | 400 | 224,1 | 19,75 | 0,64 | 3,8 | 62,5* | 0,076 |
| 8 | 125,7 | 274,3 | 4,4 | 4,57 | 400 | 205,1 | 19,75 | 0,78 | 15,9 | 62,5* | 0,069 |
| 9 | 128,6 | 271,4 | 4,5 | 4,59 | 400 | 182,8 | 19,75 | 0,98 | 30,2 | 62,5* | 0,065 |
| 10 | 142,9 | 257,1 | 5,0 | 4,65 | 398 | 100,9 | 19,84 | 1,49 | 82,9 | 62,6* | 0,068 |

Note: * lead in the precipitate contains $Pb(NO_3)_2$

made of stainless steel. The solution was heated to 60 °C, and then 3,0 kg of the lead-bismuth alloy of SSV6 grade (TU 1725– 205– 00194429-2016, manufactured at Uralelektromed) in granules, containing (in %): lead 92,0; bismuth 7,9; zinc 0,00043; iron 0,001; copper 0,0003; silver 0,00096; cadmium 0,00005, was added to the solution, and lead leaching was carried out for 4 h at 70-75 °C. The resulting solution contained lead 230,0 g/L, bismuth 19,75 g/L and nitric acid 0,56 mol/L, and then lead carbonate in the amount of 277 g from the stage of supernatant liquid processing was added under mixing until pH was brought to 2,0-3,0; the solution was mixed for 1 h at 60 °C. Bismuth-containing precipitate was separated by filtering, washed on the filter with 1,0 L of distilled water heated to 60 °C, and the washing solution containing lead 24,8 g/L and bismuth 0,015 g/L was directed to the stage of alloy dissolution.

The lead-containing solution (11,4 L) containing lead 260,7 g/L and bismuth 0,003 g/L was evaporated to the volume of 740 mL at pH 2,0–2,3, which was maintained by adding the solution of nitric acid. Lead nitrate was separated by filtering and dried at 80 °C. The mass of resulting lead nitrate was 4,32 kg, with the mass fraction of the major substance not less than 99,5%, the mass fraction of water-insoluble substances not more than 0,005% and chlorides not more than 0,0005%, with impurity metals (content, %): iron 0,0002; copper 0,0001; magnesium 0,0006; the sum of potassium and sodium – less than 0,004; calcium 0,0008; bismuth 0,0005; silver 0,0001, which meets the requirements of GOST (State Standard) 4236-77 for the chemically pure reagent grade. The direct recovery of lead into the product from lead bismuthine is 97,8%.

The supernatant solution in the amount of 740 mL, containing lead 290 g/L and bismuth 0,003 g/L, was 4-fold diluted with distilled water, ammonium carbonate was added under mixing at 22 °C to achieve solution pH 7–8, and the solution was mixed for 1 h. Lead carbonate precipitate was separated by filtering and dried at 100 °C. Lead carbonate mass was 277 g, and it was directed to the stage of correction of the lead-containing solution. The supernatant solution contains ammonium nitrate, as well as lead 0,001 g/L and bismuth less than 0,001 g/L. Ammonium nitrate is obtained as a result of its evaporation.

The version of lead carbonate precipitation from the lead-containing nitric acid solution by adding sodium carbonate solution according to the following reaction was also considered:

$$Pb(NO_3)_2+Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3\downarrow+2NaNO_3. \quad (1)$$

To achieve complete precipitation, it is important to keep solution pH larger than 3. The obtained lead carbonate was twice washed with distilled water because it is poorly soluble in water (its solubility product constant is $Ksp=1,0\cdot10^{-13}$ at 18 °C) [8]. Lead oxide was obtained through thermal decomposition of lead carbonate at 400 °C according to reaction:

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2\uparrow. \quad (2)$$

The obtained lead oxide corresponds to the grades: yellow lead oxide G-3, G-4 and G-5 GOST 5539-73. The yield of lead into the product is 97,2 %.

The bismuth-containing precipitate obtained during lead leaching is oxohydroxonitrate having the composition $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6\cdot H_2O$, and its treatment with the solution of nitric acid with the concentration of 6–7 mol/L may allow complete transfer of bismuth into the solution. The bismuth-containing

precipitate in the amount of 330 g, with bismuth content 71,7% and lead content 0,11%, was treated under mixing with the solution containing nitric acid 750 mL with the concentration of 6,0 mol/L at a temperature of 60–70 °C for 2 h. The solution was filtered, and 700 mL of the solution containing bismuth 338 g/L and nitric acid 75 g/L was 2-fold diluted with distilled water. Bismuth was purified from admixture metals by adding the solution of ammonium carbonate in the concentration of 2,5 mol/L under mixing to achieve solution pH 0,9 at a temperature of 55 °C.

The supernatant solution in the amount of 2,1 L, containing bismuth 4,8 g/L, was separated from the precipitate by decanting. The precipitate was washed once with 1,0 L of nitric acid solution with the concentration 0,1 mol/L and twice with distilled water at a temperature of 60 °C, the precipitate was transferred to a drip pan made of stainless steel, and dried at a temperature of 100 °C for 4 h. The obtained basic bismuth nitrate with the composition $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, in the amount of 312 g, contained (in %): bismuth oxide 81,30,1; lead 0,0008; zinc < 0,00004; iron 0,0005; antimony < 0,00005; copper 0,0001; silver 0,0004; arsenic < 0,00005; cadmium < 0,000001; tellurium < 0,000005; calcium 0,0003; magnesium 0,0004; sodium 0,0008; chlorides < 0,003, which meets the requirements of TU 2624-272-05785359-99 for the chemically pure reagent grade. The direct recovery of bismuth into the product from the lead-bismuth alloy, with the formation of basic bismuth nitrate of chemically pure reagent grade, is 94,5%, the specific surface area of the obtained basic nitrate is equal to 0,62 $m^2/g$, and bulk density is 1,54 $g/cm^3$.

Annealing of basic bismuth nitrate at a temperature of (620±20) °C resulted in the formation of bismuth oxide with the mass fraction of the major substance 99,6 % with impurities content (in %): nitrogen < 0,005; sulfates < 0,005; chlorides < 0,001; iron 0,0009; calcium 0,0006; magnesium 0,0006; sodium 0,0005; copper 0,0005; lead 0,0008; silver 0,0006, which corresponds to the requirements of GOST 10216-75 for the chemically pure reagent grade. The specific surface area of the obtained oxide is equal to 0,54 $m^2/g$, and its bulk density is 1,86 $g/cm^3$.

The supernatant and washing solutions were brought together, and bismuth was precipitated from the solution almost completely at pH 7 by adding ammonium carbonate. The solution containing bismuth 0,0004 g/L and lead 0,001 was separated from the precipitate by filtering, and the precipitate was directed to the stage of lead bismuthine dissolution.

## REFERENCES


1 Smirnov M.P. Lead Refinement and Intermediate Product Processing. Moscow: Metallurgiya, 1977. (In Russ.).
2 Polyvyanniy I.R., Ablanov A.D., Batyrbekova S.A. Bismuth. Alma-Ata: Nauka, 1989. (In Russ.).
3 Dyakov V.E. Bismuth and Antimony Production from Tin Raw Material. Moscow: BIBLIO-GLOGUS, 2020. (In Russ.).
4 Delimarskiy Yu.K., Zarubitskiy O.G., Belenkiy B.S. et al. Electrolytic separation of lead bismuthine in melts, Tsvetnaya Metallurgiya. 1996, No. 24. P. 19–23. (In Russ.).
5 Pat. RF No. 2254389 MPK S 22 13/06. Method of electrochemical refintement of lead from bismuth. Chekushin V.S., Baksheev S.P., Oleynikova N.V. Claimed 06.11.2003; published 20.06.2005. Bull. №17. (In Russ.).
6 Korolev A.A., Sergeychenko S.V., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Pyroelectrometallurgical processing of bismuth-containing oxides. Metallurgiya I Materialovedenie. 2021. Vol. 25, No. 6. P. 795 – 806. (In Russ.).
7 Takezhanov S.T., Kuanysheva K.Z., Pashkov G.L., Kulenov A.S., Guseva E.A. Hydrometallurgical separation of lead and bismuth. Proceedins of the Institute of Metallurgy and Concentrating, KazSSR Academy of Sciences. Vol. 53, 1978. P. 76–83. (In Russ.).
8 Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure Chemical Substances. Moscow: Khimiya, 1974. (In Russ.).

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.275-287

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО ДРАГСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

***Зелях Я.Д.*[1], *Воинков Р.С.*[1,2], *Тимофеев К.Л.*[1,2], *Мальцев Г.И.*[1]**
[1]АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия
[2]НЧОУ ВО «Технический Университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия
zyad@elem.ru

## Введение

В современном мире платиновые металлы приобретают все большее значение в таких областях как автомобилестроение, электротехника, медицина и др. Металлов, добываемых с сырьем, становится меньше, а сами они зачастую еще и труднодоступны. Для АО «Уралэлектромедь» металлы платиновой группы (МПГ) являются сопутствующими элементами и поступают на плавку сплава серебряно-золотого (ССЗ) в составе шлама медеэлектролитного; СЗЗ далее направляют на аффинирование [1].

При переработке ССЗ большая часть палладия переходит в азотнокислый раствор серебра, из которого достаточно селективно впоследствии извлекается в виде катодного осадка концентрата – КМПГ-ОК средним составом, %: 6,7 Pt, 91,7 Pd, 0,04 Rh. Извлечение элементов из ССЗ в КМПГ-ОК составляет, %: 90-92 Pd, 28-32 Pt и ≈30 Rh.

Нерастворенная часть ССЗ, содержащая 10% Pd, 70% Pt и 50% Rh от массы МПГ в исходном СЗЗ, поступает на операцию аффинажа золота. Данный осадок вместе с другими золотосодержащими материалами переплавляется на гранулы и растворяется в растворе «царской водки». Золото из раствора осаждают в виде порошка; при этом для обеспечения получения из него аффинированного золота, остаточную концентрацию металла поддерживают на уровне более 5 г/дм$^3$. Из обедненного раствора цветные и драгоценные металлы коллективно цементируют на железосодержащих материалах. Получаемый продукт называется цементатом производства золота (ЦПЗ). При его первоначальном растворении максимально выделяют золото, которое направляют на плавку гранул, а из раствора, содержащего цветные и платиновые металлы коллективно цементацией получают порошок (КМПГ-П). По составу и свойствам данный продукт близок к техногенному сырью, а изучение параметров его переработки представляет особый интерес [2].

## Основная часть

Цементат производства золота образуется в аффинажном отделении химико-металлургического цеха (ХМЦ) вследствие восстановления драгметаллов из отработанных растворов осаждения золота оборотного и растворов осаждения КМПГ-порошка. Содержание основных компонентов в ЦПЗ следующее, %: 12-30 Au, 2-6 Ag, 14-32 Pt, 5-15 Pd, 2-8 Rh, 25-35 примеси (Cu, Se, Te, Fe и S – до 10% каждая, а также другие элементы) [3].

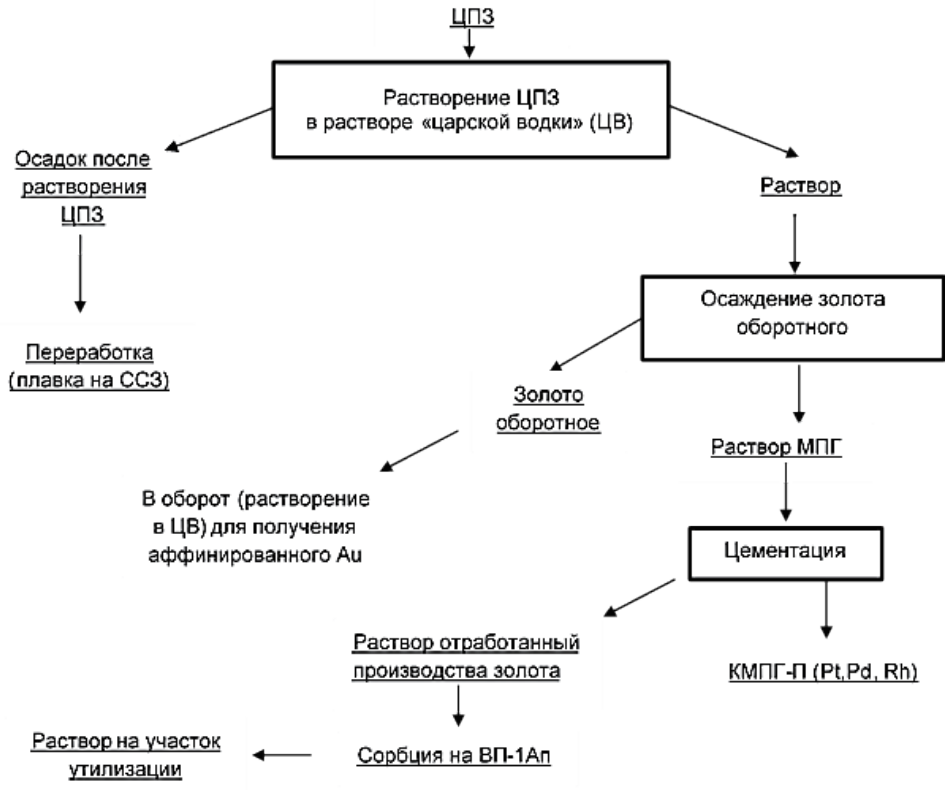



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки ЦПЗ

Для материалов подобного состава возможна переработка как с коллективной очисткой от примесей, так и с селективным извлечением драгоценных металлов. Состав полученных продуктов и эффективность их извлечения зависит, например, от природы и свойств растворителя. Получение индивидуальных продуктов высокой чистоты может сопровождается многочисленными стадиями очистки, сложностью аппаратурного оформления, или же совокупностью данных факторов [4]. На АО «Уралэлектромеди» была организована технологическая схема, представленная на рисунке 1.

При переработке ЦПЗ возникают сложности при его растворении и фильтрации полученной пульпы. Помимо этого, процесс характеризуется изменчивыми показателями извлечений Au и МПГ в раствор, в нерастворенном же остатке помимо хлорида серебра может содержаться 5-10% Rh, 1-20% Pt, 1-15% Pd, 1-40% Au, что приводит к увеличению количества находящихся в обороте драгоценных металлов.

В рамках представленной работы была исследована возможность оптимизации переработки ЦПЗ с минимальными материальными и трудовыми затратами.

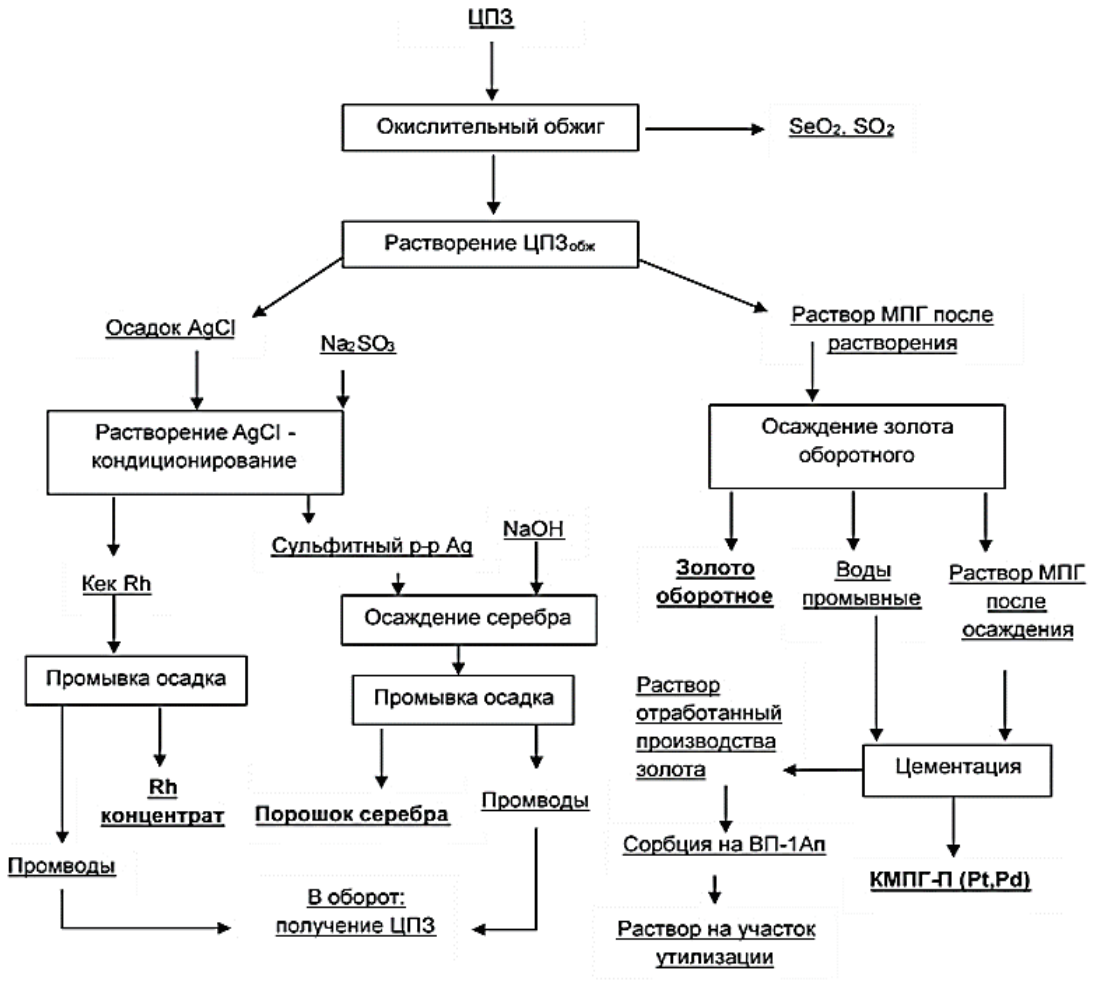



Рисунок 2 – Принципиальная схема переработки ЦПЗ с предварительным обжигом

## Теоретическая часть

Для исследуемого материала в качестве выщелачивающего агента используются растворы «царской водки». Основные реакции растворения можно представить в виде следующих уравнений:

$$3Au+12HCl+3HNO_3 \rightarrow 3HAuCl_4+3NO+6H_2O \quad (1)$$

$$3Ag+3HCl+HNO_3 \rightarrow 3AgCl+2H_2O+NO \quad (2)$$

$$3Pt+18HCl+4HNO_3 \rightarrow 3H_2PtCl+4NO+8H_2O \quad (3)$$

$$3Pt+12HCl+2HNO_3 \rightarrow 3H_2PtCl_4+2NO+4H_2O \quad (4)$$

$$3Pd+18HCl+4HNO_3 \rightarrow 3H_2PdCl_6+4NO+8H_2O \quad (5)$$

$$Rh+6HCl+HNO_3 \rightarrow H_3RhCl_6+NO_2+2H_2O \quad (6)$$

$$3Cu+6HCl+2HNO_3 \rightarrow 3CuCl_2+2NO+4H_2O \quad (7)$$

$$2Se+4HCl+2HNO_3 \rightarrow SeCl_4+2NO_2+H_2SeO_3+2H_2O \quad (8)$$

$$S+2HCl+2HNO_3 \rightarrow SCl_2+2NO_2+2H_2O \quad (9)$$

$$3Te+18HCl+4HNO_3 \rightarrow 3H_2TeCl_6+4NO+8H_2O \quad (10)$$

$$Fe+3HCl+HNO_3 \rightarrow FeCl_3+NO+2H_2O \quad (11)$$

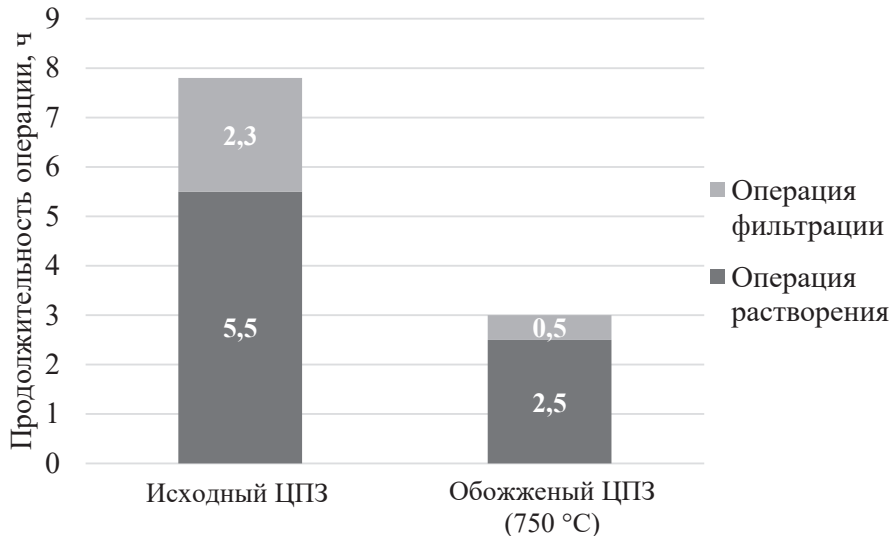



Рисунок 3 – Продолжительность растворения ЦПЗ и фильтрации растворов

Растворение в «царской водке» проводят при следующих параметрах: 1) отношение Т:Ж = 1:5; 2) продолжительность 2,5-4 часа; 3) температура 85-90 °С; 4) коэффициент избытка азотной кислоты 1,2.

Сократить расход реагентов можно путем снижения содержания примесных элементов в цементате, которое достигается окислительной обработкой – предварительным обжигом. Помимо возможности отгонки летучих компонентов (Se, S) на поверхности родия будет образовываться труднорастворимая пленка триоксида ($Rh_2O_3$) не растворимая в «царской водке», что позволяет выделить его в виде индивидуального продукта [5]. В этом случае в нерастворенном остатке после растворения ЦПЗ должен остаться хлорид серебра и окисленный родий. Растворив хлорид серебра, например, в растворе сульфита натрия, можно получить индивидуальный родиевый концентрат.

**Таблица 1 – Состав ЦПЗ до и после обжига, %**

| Наименование | Au | Ag | Pt | Pd | Rh | Cu | Se | Te |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Исходный | 15,8 | 4,7 | 19,8 | 6,5 | 7,0 | 5,3 | 0,56 | 1,78 |
| После обжига | 21,0 | 6,1 | 26,8 | 9,4 | 9,3 | 6,0 | 0,011 | 2,1 |

**Таблица 2 – Состав продуктов переработки обожженного ЦПЗ, %**

| Наименование | Au | Ag | Pt | Pd | Rh | Cu | Se | Te |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Золото оборотное | 99,30 | 0,02 | 0,18 | 0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 |
| Концентрат родия | 0,15 | 0,25 | 1,17 | 0,58 | 45,00 | 9,30 | 0,01 | 3,80 |
| Осадок серебра | 0,00 | 99,59 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

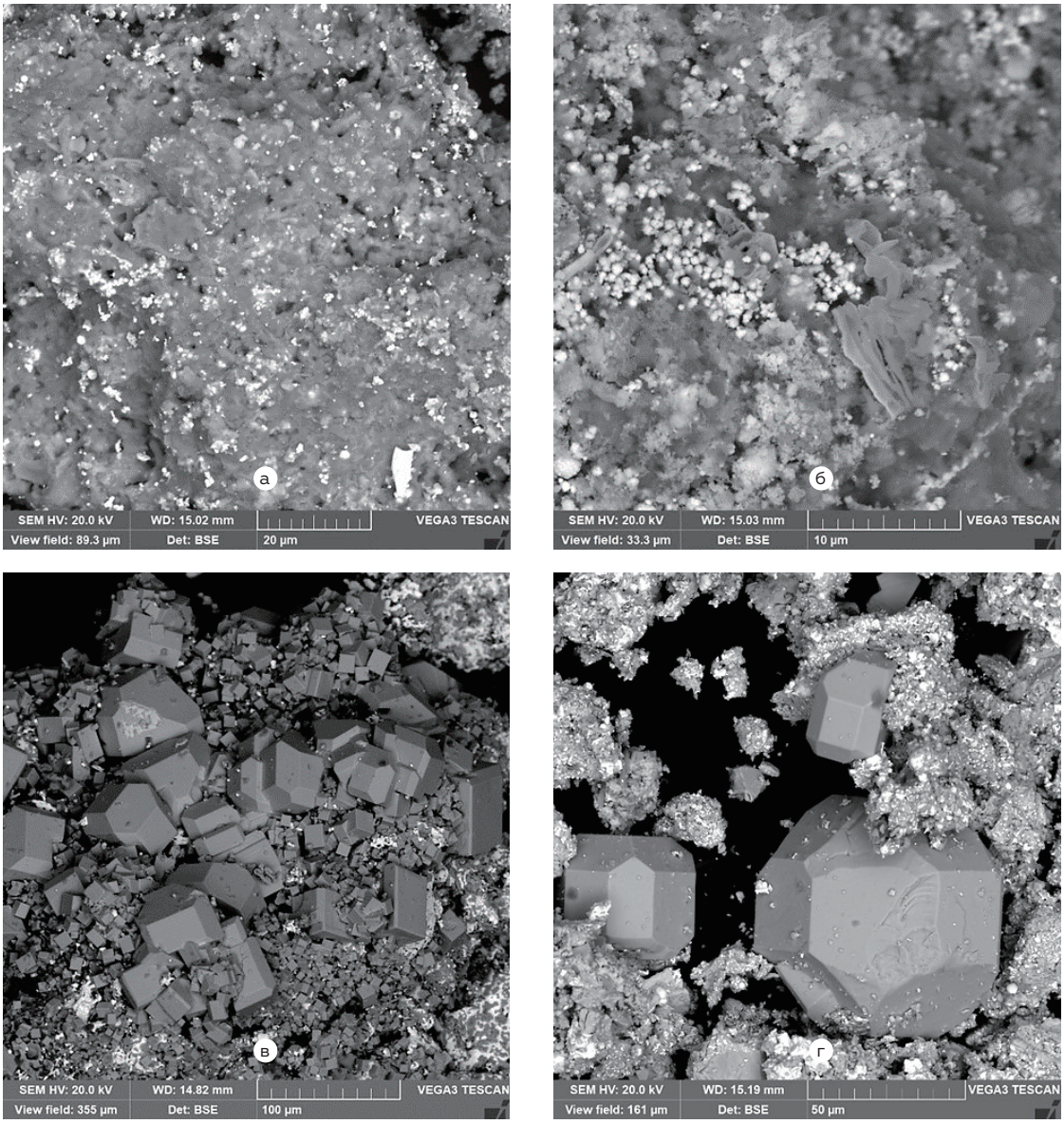



Рисунок 4 – Микрофотографии исходного ЦПЗ (а, б) и после обжига (в, г)

## Практическая часть

Предварительные лабораторные эксперименты показали принципиальную возможность отгонки большей части летучих компонентов (Se, S) с получением нерастворимого осадка, содержащего значительную долю окисленного родия. Получение индивидуального родиевого концентрата проводили согласно схеме, представленной на рисунке 2.

Обжиг ЦПЗ проводили путем последовательного увеличения температуры: первый час – при 150 °С; второй час – при 350 °С; с третьего по восьмой часы – при 700 °С. Убыль массы ЦПЗ за счет удаления влаги и отгонки летучих компонентов составила 32%.

Растворение обожжённого цементата проводили при Ж:Т = 5, температуре 85-95 °С в смеси кислот состава, об.%:

85-95 HCl, 5-15 $HNO_3$. Нерастворенный осадок подвергли повторному выщелачиванию – кондиционированию – в растворе сульфита натрия ($Na_2SO_3$) при Ж:Т = 18 и концентрации реагента 300 г/дм$^3$; далее из полученного раствора серебра был получен осадок (99,59% Ag). Процесс можно описать следующими уравнениями:

$$AgCl+3Na_2SO_3 \rightarrow Na_5[Ag(SO_3)_3]+NaCl \quad (12)$$

$$Na_5[Ag(SO_3)_3]+NaOH \rightarrow \rightarrow Ag\downarrow+Na_2SO_3+H_2O \quad (13)$$

Из растворов царско-водочного растворения ЦПЗ был получен вначале осадок оборотного золота, затем коллективный цементат (КМПГ-П) в соответствии с существующими технологическими параметрами.

## Результаты и их обсуждение

Результаты анализа химического состава ЦПЗ, исходного и после его обжига, приведены в таблице 1; составы полученных продуктов операций представлены в таблице 2.

Подтверждена возможность выделения индивидуального родиевого концентрата. По данной технологии получен патент РФ, позволяющий получить несколько продуктов:

- осажденное золото, содержание Au > 98%;
- осажденное серебро, содержание Ag > 98%;
- концентрат МПГ, содержание Pt > 45% и Pd > 15%;
- концентрат родия, содержание Rh до 45%.

При условии предварительного обжига ЦПЗ было отмечено снижение продолжительности его растворения и сокращение времени фильтрации образующейся пульпы, что продемонстрировано на рисунке 3.

Исследования фазовых превращений в ходе проведения технологических операций переработки ЦПЗ осложняются не только значительным количеством элементов, но и формами их нахождения в материале. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) исходного цементата позволяет сделать вывод об аморфности материала, поскольку структурированные фазы практически отсутствуют (рисунки 4а, 4б).

Только после проведения обжига ЦПЗ отмечается образование кристаллических фаз, часть из которых может быть идентифицирована. Например, в материале после обжига был обнаружен теллурит меди в виде $Cu_3TeO_6$ (макалпинит). Его кристаллы четко идентифицируются на микрофотографиях на рисунках 4в, 4г.

Содержание меди в цементате варьируется и может достигать 25%, при этом образование идентифицированного нерастворимого соединения – теллурита меди – негативно влияет на качество концентрата родия, снижая долю целевого компонента. Очевидно, что для увеличения содержания родия в родиевом концентрате необходимо предварительное кондиционирование материала от меди известными методами, например, растворение в серной кислоте при аэрации.

## Заключение

В ходе проведенной работы была разработана и промышленно опробована принципиальная схема переработки многокомпонентного сырья, содержащего как драгоценные металлы (Au, Ag,

Pt, Pd и Rh), так и примесные элементы (Cu, Se, Te, S, Fe). Описанная технология позволяет селективно выделить ряд продуктов со следующим содержанием компонентов: золото ($C_{Au}$ > 98%), серебро ($C_{Ag}$ > 98%), концентрат металлов платиновой группы ($C_{Pt}$ > 45%, $C_{Pd}$ > 15%), концентрат родия ($C_{Rh}$ до 45%).

В процессе обжига для количественного перевода родия в нерастворенную форму определяющим фактором является температурный режим. Операция характеризуется образованием труднорастворимых соединений, в частности теллурита меди; родий также переходит в окисленную форму, что снижает его растворимость в «царской водке». Для более полного выделения благородных металлов в индивидуальные продукты рекомендуется проведение предварительного кондиционирования от меди, например, в растворе серной кислоты при аэрации.

## Список литературы


1 Мастюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 256 с.
2 Александрова Т.Н., О'Коннор С. Переработка платинометалльных руд в России и Южной Африке: состояние и перспективы // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 462-473.
3 Лебедь А.Б., Мальцев Г.И., Мамяченков С.В. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО Уралэлектромедь. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 159 с.
4 Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1991. 416 с.
5 Федоров И.А. Родий. М.: Наука, 1966. 276 с.

# DETERMINATION OF PRETREATMENT EFFECT ON MICROSTRUCTURE OF POLYCOMPONENT RAW MATERIALS CONTAINING PRECIOUS METALS

*Zelyakh Ya.D.*[1], *Voinkov R.S.*[1,2], *Timofeev K.L.*[1,2], *Maltsev G.I.*[1]
[1]JSC «Uralelektromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia
[2]UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia
zyad@elem.ru

## Introduction

In today's context, platinum metals are becoming increasingly important in such areas as automotive industry, electrical engineering, medicine, etc. The number of metals extracted from raw materials is becoming smaller, and they are often difficult to obtain. For JSC «Uralelektromed» platinum group metals (PGM) are by-elements in copper electrolytic slime, which is sent for smelting to produce silver-gold alloy (Ag-Au alloy), with Dore alloy being further refined [1].

During processing, most of palladium contained in the Ag-Au alloy goes into silver nitrate solution, from which averagely contained elements (6.7% Pt, 91.7% Pd, 0.04% Rh) are quite selectively extracted as PGM concentrate-cathode deposit (PGMC-CD). 90-92% Pd, 28-32% Pt and ≈30% Rh are recovered from the Ag-Au alloy into PGMC-CD.

The undissolved Ag-Au alloy residue containing ~10% Pd, 70% Pt and 50% Rh of the PGM weight, is fed to gold refining operation. This residue together with other gold-containing materials is re-melted into granules and then dissolved in aqua regia. Gold is precipitated from the solution in the form of powder. In order to obtain refined gold from the powder, the residual concentration is maintained at more than 5 g/dm$^3$. Non-ferrous and precious metals are cemented in bulk from the barren solution with iron cementing agents. The obtained product is called gold-bearing precipitate. When dissolving it, the maximum gold is recovered at first, which is sent to melting into granules. The solution containing non-ferrous and platinum group metals is subject to cementation to produce the powder (PGMC-P). In terms of the composition and properties, this material resembles man-made raw materials and is of great interest [2].

## General

The gold-bearing precipitate is produced in the refining department of Chemical and Metallurgical Shop of JSC «Uralelektromed» as a result of precious metals reduction from spent solutions of recirculating gold precipitation and solutions from PGMC-P precipitation. The key components of the GBP are as follows, %: Au 12-30, Ag 2-6, Pt 14-32, Pd 5-15, Rh 2-8, impurities 25-35 (Cu, Se, Te, Fe and S of ~10 % each as well as other elements) [3].

The materials of similar composition may be treated both by removal of impurities in bulk and by selective extraction of precious metals. The composition of the obtained products and efficiency of their extraction depend, in particular, on nature and properties of the solvent. Numerous purification stages, complex instrumentation, or a combination of these factors can have an effect on production of high purity products [4]. The following process flowchart has been implemented at JSC «Uralelektromed» (Figure1).

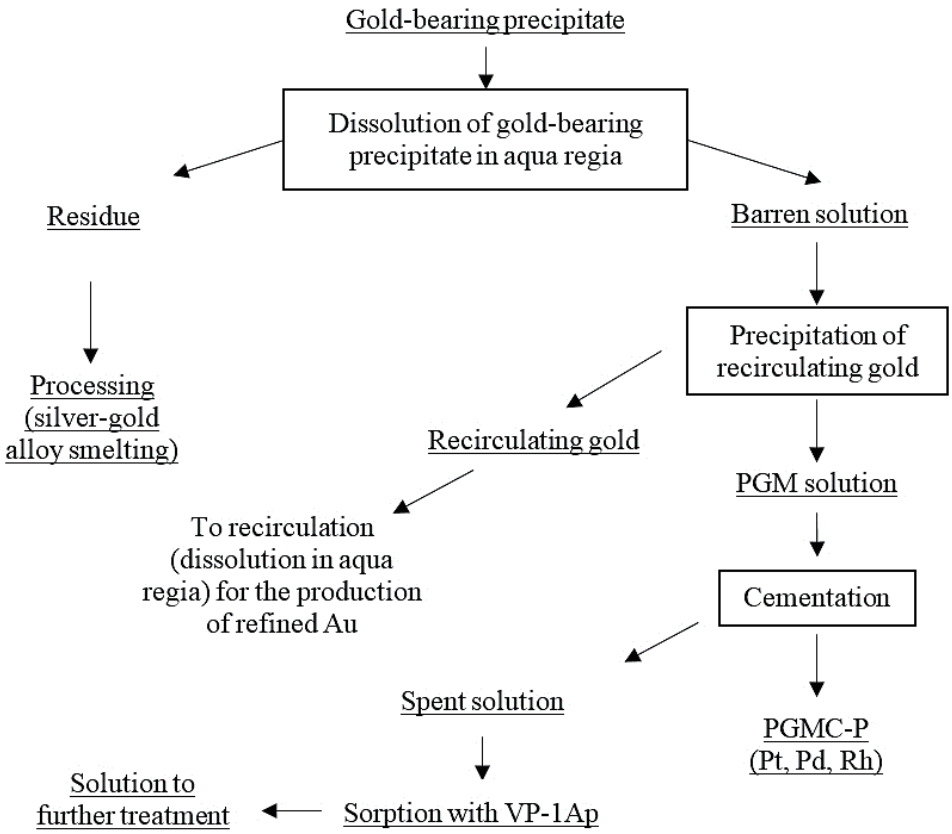



Figure 1 – Flowchart of GBP processing

Some difficulties emerge during dissolving of this precipitate and filtration of the residue after dissolution. The process is characterized by varying values of Au and PGM extraction into the solution, while the undissolved residue in addition to silver chloride may contain, %: 5-10 Rh, 1-20 Pt, 1-15 Pd, 1-40 Au, that leads to an increase of recirculating precious metals.

In this work, we have investigated the cost- and labor-saving opportunities for optimization of the gold-bearing precipitate processing.

## Theoretical

For the material under study, "aqua regia" solutions are used as a leaching agent. The basic dissolution reactions are described with the following equations:

$$3Au + 12HCl + 3HNO_3 \rightarrow 3HAuCl_4 + 3NO + 6H_2O \quad (1)$$

$$3Ag + 3HCl + HNO_3 \rightarrow 3AgCl + 2H_2O + NO \quad (2)$$

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3H_2PtCl + 4NO + 8H_2O \quad (3)$$

$$3Pt + 12HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3H_2PtCl_4 + 2NO + 4H_2O \quad (4)$$

$$3Pd + 18HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3H_2PdCl_6 + 4NO + 8H_2O \quad (5)$$

$$Rh + 6HCl + HNO_3 \rightarrow H_3RhCl_6 + NO_2 + 2H_2O \quad (6)$$

$$3Cu + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3CuCl_2 + 2NO + 4H_2O \quad (7)$$

$$2Se + 4HCl + 2HNO_3 \rightarrow SeCl_4 + 2NO_2 + H_2SeO_3 + 2H_2O \quad (8)$$

$$S + 2HCl + 2HNO_3 \rightarrow SCl_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad (9)$$

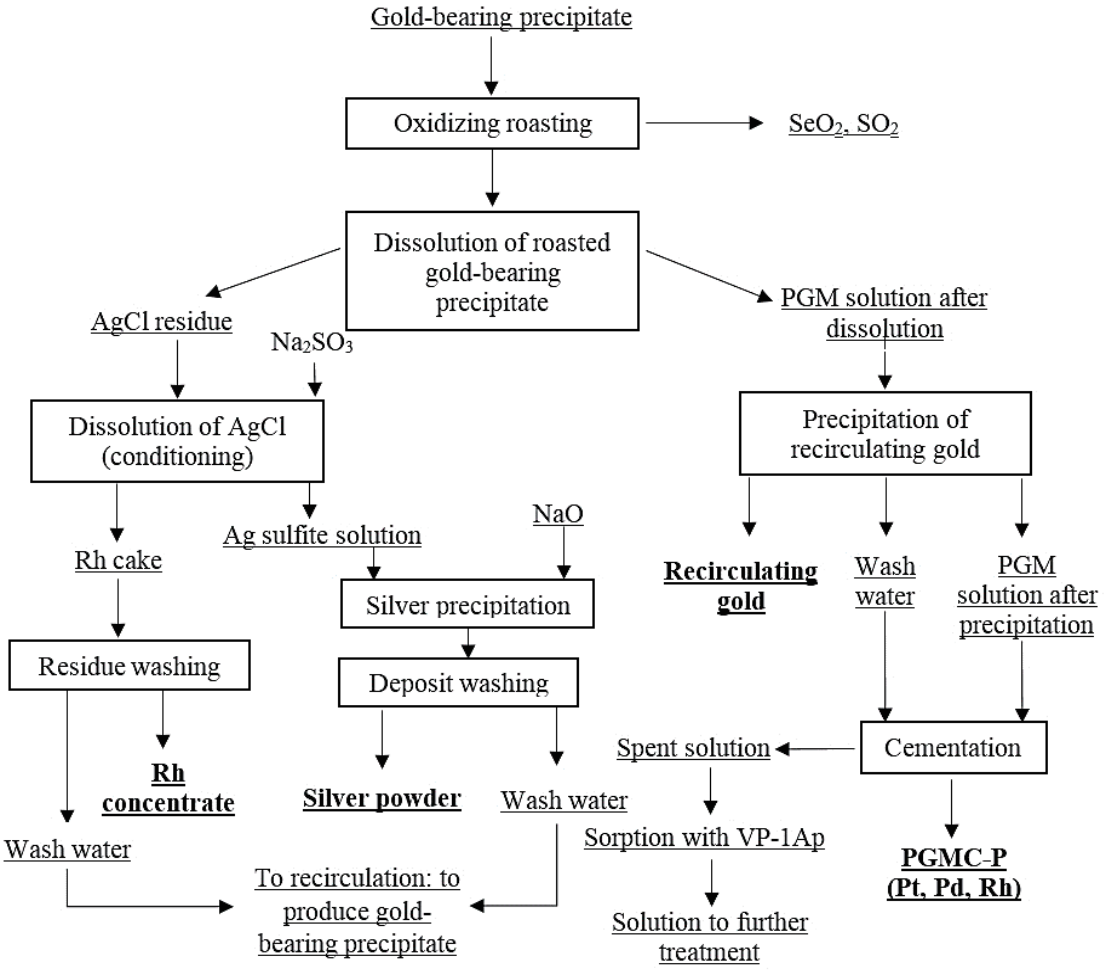



Figure 2 – Flowchart of GBP processing with pre-roasting

$$3Te + 18HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3H_2TeCl_6 + 4NO + 8H_2O \quad (10)$$

$$Fe + 3HCl + HNO_3 \rightarrow FeCl_3 + NO + 2H_2O \quad (11)$$

Dissolution in aqua regia is carried out under the following conditions: 1) S/L (solid/liquid) ratio=1:5; a 2.5-4-hour duration; temperature 85-90 °C; nitric acid excess ratio 1.2.

Reagent consumption can be reduced by lowering impurity elements in a precipitate through oxidation treatment – pre-roasting. In addition to possible distillation of volatiles (Se, S), rhodium oxide film ($Rh_2O_3$), which is insoluble in aqua regia, will be produced on rhodium surface. It makes it possible to extract rhodium as a separate product [5]. In this case, an insoluble residue of gold-bearing precipitate dissolution is likely to have silver chloride and oxidized rhodium. Dissolution of silver chloride, for example, in sodium sulfite solution, can result in a separate rhodium concentrate.

## Practical

Preliminary laboratory experiments showed that distillation of the bulk of volatiles (Se, S) is practically possible, with an insoluble residue, containing significant oxidized rhodium, being produced. A separate rhodium concentrate is produced

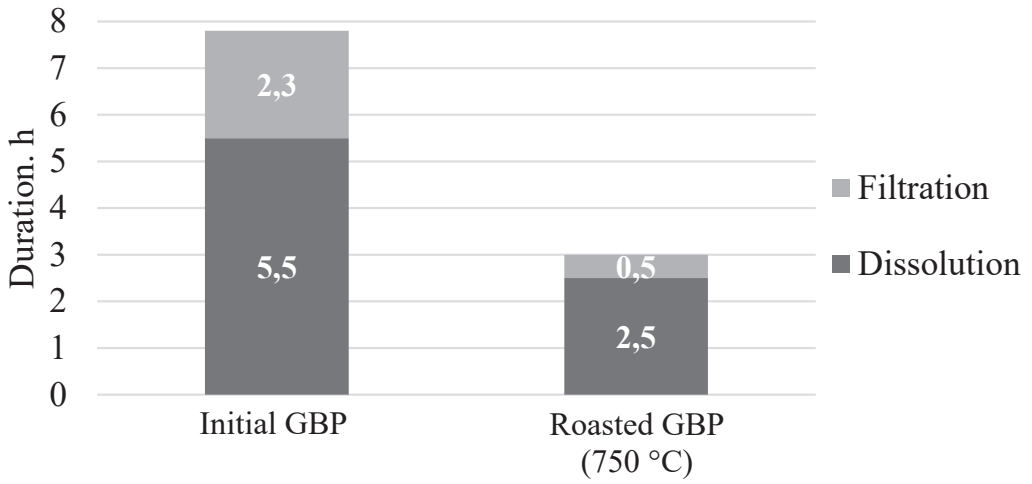



Figure 3 – Gold-bearing precipitate dissolution and solution filtration duration

as per the flow diagram shown in Figure 2.

The GBP is roasted by gradually increasing the temperature: the 1st hour at 150 °C; the 2nd hour at 350 °C; and the 3rd to 8th hours at 700 °C. Loss of its weight due to moisture removal and distillation of volatiles stood at 32%.

Roasted precipitate were dissolved at a L/S ratio of 5, temperature 85-95 °C, in a mixture of acids (vol.%: 85-95 HCl, 5-15 $HNO_3$). Insoluble residue underwent repeated leaching (conditioning) in sodium sulfite solution ($Na_2SO_3$) at a L/S ratio of 18 and sulfite concentration of 300 g/dm$^3$, which resulted in a silver deposit (99.59% Ag). The process is expressed as follows:

$$AgCl+3Na_2SO_3 \rightarrow Na_5[Ag(SO_3)_3]+NaCl \quad (12)$$

$$Na_5[Ag(SO_3)_3]+NaOH \rightarrow Ag\downarrow+Na_2SO_3+H_2O \quad (13)$$

Solutions from dissolving the GBP in aqua regia can result in a residue of recirculating gold followed by PGMC-P

**Table 1 – Chemical composition of the GBP before and after roasting, %**

| Precipitate | Au | Ag | Pt | Pd | Rh | Cu | Se | Te |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Feed | 15.8 | 4.7 | 19.8 | 6.5 | 7.0 | 5.3 | 0.56 | 1.78 |
| Roasted | 21.0 | 6.1 | 26.8 | 9.4 | 9.3 | 6.0 | 0.011 | 2.1 |

**Table 2 – Chemical composition of the products from processing the roasted GBP, %**

| Product | Au | Ag | Pt | Pd | Rh | Cu | Se | Te |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Recirculating gold | 99.30 | 0.02 | 0.18 | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 |
| Rh concentrate | 0.15 | 0.25 | 1.17 | 0.58 | 45.00 | 9.30 | 0.01 | 3.80 |
| Silver deposit | 0.00 | 99.59 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

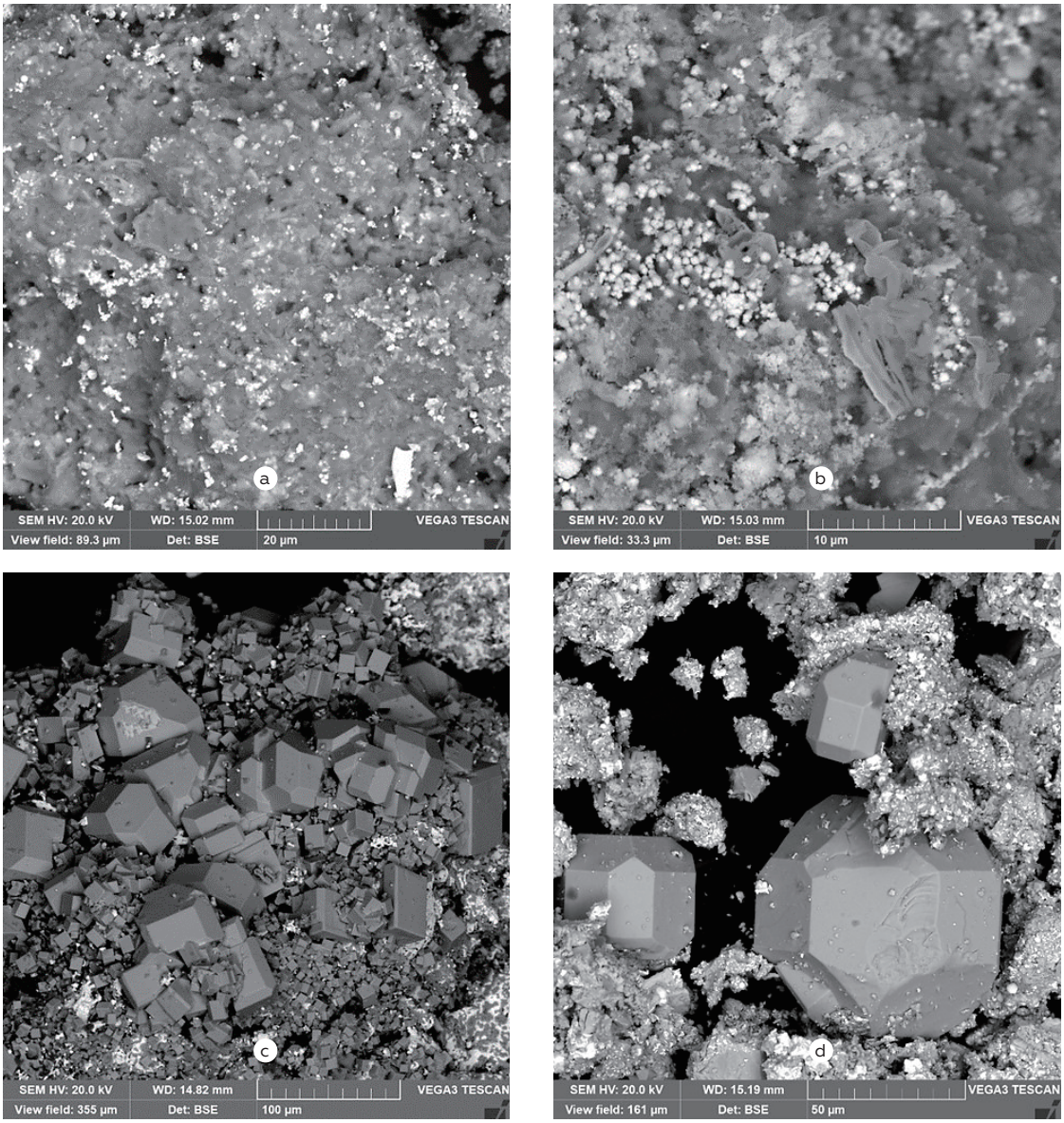



Figure 4 – Microimages of the initial (a, b) and roasted (c, d) GBP

production according to the available technological parameters.

## Results and discussion

Chemical composition of feed and roasted gold-bearing precipitates is given in Table 1. Chemical composition of the resultant products is given in Table 2.

Possible production of a separate rhodium concentrate has been confirmed According to this technology, a patent of the Russian Federation has been obtained, which makes it possible to obtain several products, such as:

- precipitated gold, Au > 98%;
- precipitated silver, Ag > 98%;
- PGM concentrate, Pt > 45% and Pd > 15%;
- rhodium concentrate, Rh up to 45%.

Under the condition of preliminary

roasting of the GBP, a decrease in the duration of its dissolution and a reduction in the filtration time of the resulting pulp were noted (Figure 3).

The studies of phase changes during the processing of the GBP are complicated not only by a significant number of elements, but also by the forms of their presence in the material. The X-ray microanalysis of the initial precipitate is instrumental in concluding that the material is amorphous, since there are practically no structured phases (Figure 4a, 4b).

It is only after roasting that the formation of crystalline phases is found, some of which can be identified. For example, copper tellurite in the form of $Cu_3TeO_6$ (mcalpineite) was found in the roasted material. Its crystals are clearly identified in the microimages in Figures 4c, 4d.

Copper content in the precipitate varies and may reach 25%. However, the formation of an identified insoluble compound (copper tellurite) has an adverse effect on rhodium concentrate quality, reducing the Rh amount. Apparently, it is necessary to pre-condition the material from copper using well-known techniques, such as dissolution in sulfuric acid under aeration, to increase the rhodium content in rhodium concentrate.

## Conclusion

As a result of the conducted work, a flow diagram of processing a multicomponent material containing precious metals (Au, Ag, Pt, Pd, Rh) and impurities(Cu, Se, Te, S, Fe) was developed and tested on an industrial scale. The technology described enables a selective extraction of a range of products with the following content of components: gold ($C_{Au}$ > 98%), silver ($C_{Ag}$ > 98%), PGM concentrate ($C_{Pt}$ > 45%, $C_{Pd}$ > 15%), rhodium concentrate ($C_{Rh}$ up to 45%).

The temperature mode is a key factor in the roasting process for the quantitative conversion of rhodium to an insoluble form. The process involves the formation of insoluble compounds, such as copper tellurite, while rhodium is also oxidized, which reduces its solubility potential in aqua regia. For a more complete extraction of precious metals into separate products, it is recommended to carry out pre-conditioning from copper, for example, in a sulfuric acid solution during aeration.

## References


1 Mastyugin S.A., Volkova N.A., Naboychenko S.S., Lastochkina M.A. Slimes from Electrolytic Refining of Copper and Nickel. Ekaterinburg: UrFU, 2013. 256 p.
2 Aleksandrova T.N., O'Connor S. Processing of Platinum Metal Ores in Russia and South Africa: Current State and Prospects // Proceedings of the Mining Institute. 2020. Vol. 244. P. 462-473.
3 Lebed A.B., Maltsev G.I., Mamyachenkov S.V. Gold-Silver Alloy Refining at JSC "Uralelektromed". Ekaterinburg: UrFU, 2015. 159 p.
4 Meretukov M.A., Orlov A.M. Metallurgy of Precious Metals. Foreign Experience. Moscow: Metallurgy, 1991. 416 p.
5 Fedorov I.A. Rhodium. Moscow: Science, 1966. 276 p.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.288-295

# ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

***Воробьёв С.А.*, *Флерко М.Ю.*, *Николина Н.Д.*, *Томашевич Е.В.*, *Фетисова О.Ю.*, *Новикова С.А.***
ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия
yekspatz@ya.ru

Органические золи наночастиц серебра имеют перспективы применения в производстве оптических и плазмонных устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, гигантского усиления КР, теплопроводящих флюидов, электронных чернил для электрофоретических дисплеев и электронной бумаги, композитных материалов на основе гидрофобных полимеров и многого другого. Концентрированные органические золи серебра могут быть напрямую использованы в качестве чернил для печатной электроники и в 3D печати [1,2].

На сегодняшний день существует несколько методов синтеза органозолей серебра: высокотемпературный термолиз и/или восстановление органических солей серебра, восстановление электрическим током, синтез в среде жидкого аммиака, радиохимическое восстановление, восстановление в микроэмульсионных растворах [3] и др. Однако, концентрация частиц в таких растворах редко превышает 0,1 г/л, что требует дальнейшего выделения, очистки и концентрирования частиц. В случае экстракции наночастиц серебра в органическую фазу из водной среды, также возникают проблемы, связанные с низкой исходной концентрацией наночастиц, редко превышающей 0,1 г/л. В данной работе был изучен процесс экстракции наночастиц серебра из концентрированных водных растворов, полученных по авторской методике в фазу о-ксилола с использованием в качестве ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Полученные органозоли наночастиц серебра имели концентрацию металла до 1800 г/л, обладали высокой стабильность к агрегации и были изучены методами DLS, XPS, TG/DSC, TEM, UV-VIS и FTIR.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика синтеза концентрированных золей серебра

Синтез наночастиц серебра проводили по модифицированному методу Кэри Ли [4,5], где к смеси водных растворов цитрата натрия ($Na_3Cit$; 1,38 М; 35 мл) и сульфата железа (II) ($FeSO_4$; 1,08 М; 25 мл) при интенсивном перемешивании приливали нитрат серебра ($AgNO_3$; 0.6 М; 25 мл) в результате чего происходило выпадение черно-коричневого осадка коагулированных наночастиц серебра [4,5]. Для очистки наночастиц осадок отделяли центрифугированием (5 мин, 1000 об/мин), фугат сливали, доливали деионизованной воды до исходного объема, интенсивно встряхивали и приливали равный объем раствора $Na_3Cit$ 0,4 М для повторной коагуляции частиц их снова центрифугировали. Операцию очистки повторяли 4 раза, при этом происходило полное удаление примесных

ионов Fe (III), а концентрации $Na_3Cit$ достигала 0.015М (3,5% вес). Полученные гидрозоли разбавляли до необходимой концентрации. Для определения концентрации серебра образец растворяли в концентрированной азотной кислоте, сушили досуха при 100 °С и в присутствии $Fe(NO_3)_3$ титровали до неисчезающей красной окраски 0,1 н раствором KSCN.

Экстракцию наночастиц серебра проводили из водных растворов содержащих 0,2 - 0,5 М приготовленных наночастиц серебра, этилового спирта 0 – 6 М и ЦТАБ 0,0025 – 0,02М к которым приливали о-ксилол в отношении ксилол/гидрозоль от 0,25 до 4 и аккуратно перемешивали, смесь центрифугировали (5 мин; 2000 об/мин). После центрифугирования наблюдалось разделение органической фазы, окрашенной в желто-красный цвет, и бесцветной водной фазы, в которой содержался нерастворимый осадок. Органический экстракт выпаривали в эксикаторе под вакуумом во фторопластовой чаше до необходимой концентрации.

## Экстракция наночастиц серебра в фазу о-ксилола и их исследование

В предварительных исследованиях для экстракции наночастиц серебра из водной среды в ксилол при различных pH, концентрациях, отношениях фаз, порядках прибавления испытывались такие поверхностно-активные вещества, как додекантиол, додецилсульфат натрия, аллиламин, октиламин, децилметиламин, диоктиламин, цетилтриметиламмоний бромид и д.р. Однако, удовлетворительный результат был получен лишь при использовании ЦТАБ. Синтезированные наночастицы серебра в широком диапазоне pH имеют отрицательный заряд поверхности [5], который, судя по всему, и способствует эффективному взаимодействию с положительно заряженным четвертичным аммониевым основанием.

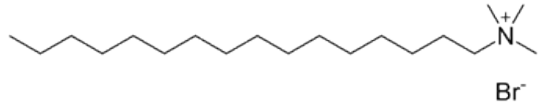
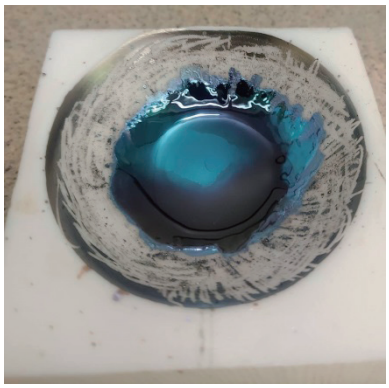



Рисунок 1 – Структурная формула ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид)

Было установлено, что при повышении концентрации этилового спирта до 2 М эффективность экстракции повышалась в 1,5 раза. Вероятнее всего, молекулы этилового спирта выступали в роли «катализаторов переноса», размывая границу вода-ксилол, облегчая переход наночастиц в органическую фазу [6].

Изучение условий экстракции показал, что зависимости выхода частиц в ксилол от концентрации ЦТАБ имеют экстремальный характер, ослабевающий при повышении концентрации серебра в исходной водной фазе. Вероятно, с повышением концентрации ЦТАБ до оптимального значения растет и выход экстракции, однако дальнейшее повышение концентрации ЦТАБ приводит к образованию малорастворимых соединений вроде AgBr и необратимой агрегации частиц. Таким образом, наиболее эффективная экстракция наблюдалась при концентрации наночастиц серебра в исходном водном растворе 0,4 М и концентрации ЦТАБ = 10 мМ и достигала 62,5%.

Для 0,4 М водных растворов наночастиц серебра и различной концентрации ЦТАБ было изучено влияние объемного отношения ксилол/гидрозоль, на эффективность экстракции частиц в



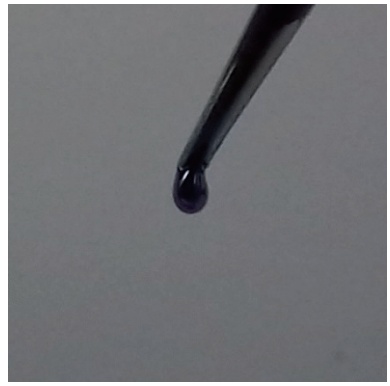


Рисунок 2 – Внешний вид органозолей наночастиц серебра с концентрацией 1800 г/л

фазу ксилола. Было показано, что при снижении отношения ксилол/гидрозоль вплоть до 0,5 экстракция протекает с близкой эффективностью, однако уже при отношении 0,25 выход резко падает. Вероятно, при отношении ксилол/гидрозоль = 0,25 концентрация частиц серебра в ксилоле приближается к своему пределу и «размазывается» по стенкам. Таким образом, установленное минимально необходимое отношение ксилол/гидрозоль для экстракции наночастиц серебра составил 0,5. Однако во всех диапазонах концентраций реагентов и условий выход частиц серебра в ксилол с использованием ЦТАБ так и не превысил 62,5%.

Полученные органозоли без потери стабильности выдерживали до 5 последовательных стадий высушивания и повторного растворения в ксилоле. При этом следует отметить, что методом вакуумной отгонки ксилола удавалось получить органические золи с концентрацией металла до 1800 г/л обладающих низкой вязкостью и высокой стабильностью к агрегации на протяжении, по крайней мере, нескольких недель.

По данным ИК спектроскопии в высушенном образце присутствует незначительное количество предельных углеводородных остатков – ῡ(C-H): 2920, 2851 $см^{-1}$, структурированных изолированных гидроксилов ῡ(O-H): 3678 $см^{-1}$, адсорбированной воды и структурных OH-групп ῡ(O-H): 3432 $см^{-1}$.

Исследование методом РФЭС показало, что серебро в органозоле находится в металлическом состоянии, а в коагулированном осадке, не переходящем в ксилол сконцентрирован Br в основном в виде AgBr. Комплексный анализ спектров O 1s, C 1s, N 1s и обзорных спектров показал, что при обработке золей растворами ЦТАБ происходит эффективное вытеснение цитрат-иона с поверхности частиц и их замещение цетилтриметиламмонийным катионом.

По данным ТГ/ДСК наночастицы стабилизированные цетилтриметиламмонийным катионом, начинают разлагаться с эндотермическим эффектом и выраженными максимумами при 206 °C и 239°C градусов и потерей около 7% массы. Двухступенчатый процесс разложения может отвечать двум формам стабилизатора слабосвязанным и более прочно связанным с поверхностью наночастиц. В диапазоне температур 260 °C – 404 °C происходит потеря около 2% массы практически без теплового эффекта неизвестной природы. Эндо-

термическая потеря еще 2% массы при 457 °C может отвечать разрушению остатков цетилтриметиламмония, находящегося в «запертом» между частицами пространстве.

Таким образом, были найдены оптимальные условия экстракции наночастиц серебра из концентрированных водных гидрозолей в фазу о-ксилола с использованием цетилтриметиламмоний бромида. Полученные органозоли показали высокую стабильность к агрегации, по крайней мере, на протяжении нескольких недель даже при концентрации металла до 1800 г/л. Исследование физико-химическими методами подтвердило эффективное закрепление на поверхности наночастиц металлического серебра до 9% по весу цетилтриметиламмонийных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 и Федеральной программы «Приоритет 2030» с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## Список литературы

1 Nath S., Ghosh S. K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T. Silver organosol: synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study. New J. Chem., 2005, 29, P. 1527–1534.
2 Zeiri L., Efrima S. Studies of Silver Organosols: Preparation, Characterization, and Cyanide-Induced Aggregation. J. Phys. Chem. 1992, 96, P. 5908-5917.
3 Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Shaparenko N.O. Conductive coatings based on concentrated silver organosols stabilized with Tergitol NP4/Aerosol OT mixture. Aspects is Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.. 2022, 647, P. 129211.
4 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, P. 17225–17233.
5 Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Иваненко Т.Ю., Машарова Д.А., Волочаев М.Н., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2020, 13(3), С. 372-384.
6 Shishupal S., Yastuti R.G., Ajeet P.S., Mukesh K.V. Application of UHMWPE Fiber Based Composite Material International. Journal of Research in Advent Technology. 2018, 6(7), P. 1768-1771.

# OBTAINING, INVESTIGATION AND APPLICATION OF SUPER CONCENTRATED ORGANOSOLS OF SILVER NANOPARTICLES

*Vorobyev S.A., Flerko M.Yu., Nikolina N.D., Tomashevich E.V., Fetisova O.Yu., Novikova S.A.*
ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
yekspatz@ya.ru

Organic sols of silver nanoparticles have promising applications in the production of optical and plasmonic devices, chemical and biological sensors, catalysts, giant Raman enhancement, heat-conducting fluids, electronic ink for electrophoretic displays and electronic paper, composite materials based on hydrophobic polymers, and much more. Concentrated organic silver sols can be directly used as inks for printed electronics and in 3D printing [1,2].

To date, there are several methods for the synthesis of silver organosols: high-temperature thermolysis and/or reduction of organic silver salts, reduction by electric current, synthesis in liquid ammonia, radiochemical reduction, reduction in microemulsion solutions [3], etc. However, the concentration of particles in such solutions rarely exceeds 0.1 g/L, which requires further isolation, purification and concentration of particles. In the case of extraction of silver nanoparticles into the organic phase from an aqueous medium, there are also problems associated with a low initial concentration of nanoparticles, rarely exceeding 0.1 g/L. In this work, we studied the process of extraction of silver nanoparticles from concentrated aqueous solutions obtained according to the author's method into the o-xylene phase using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant. The resulting organosols of silver nanoparticles had a metal concentration of up to 1800 g/L, had a high stability to aggregation, and were studied by DLS, XPS, TG/DSC, TEM, UV-VIS, and FTIR.

## EXPERIMENTAL PART

### Method for the synthesis of concentrated silver sols

The synthesis of silver nanoparticles was carried out according to the modified method of Carey Lee [4,5], where a mixture of aqueous solutions of sodium citrate ($Na_3Cit$; 1.38 M; 35 mL) and iron (II) sulfate ($FeSO_4$; 1.08 M; 25 mL) silver nitrate ($AgNO_3$; 0.6 M; 25 mL) was added with vigorous stirring, resulting in the precipitation of a black-brown precipitate of coagulated silver nanoparticles [4,5]. To purify the nanoparticles, the precipitate was separated by centrifugation (5 min, 1000 rpm), the centrifuge was drained, deionized water was added to the initial volume, vigorously shaken, and an equal volume of $Na_3Cit$ solution 0.4 M was added to recoagulate the particles, they were centrifuged again. The purification operation was repeated 4 times, with the complete removal of Fe (III) impurity ions, and the $Na_3Cit$ concentration reached 0.015 M (3.5 wt %). The resulting hydrosols were diluted to the required concentration. To determine the silver concentration, the sample was dissolved in concentrated nitric acid, dried to dryness at 100°C, and titrated in the presence of $Fe(NO_3)_3$ to a permanent red color with a 0.1 M KSCN solution.

The extraction of silver nanoparticles was carried out from aqueous solutions

containing 0.2-0.5 M of prepared silver nanoparticles, ethyl alcohol 0-6 M, and CTAB 0.0025-0.02 M, to which o-xylene was added in a xylene/hydrosol ratio of 0.25 to 4 and gently mixed, the mixture was centrifuged (5 min; 2000 rpm). After centrifugation, a separation of a yellow-red colored organic phase and a colorless aqueous phase containing an insoluble precipitate was observed. The organic extract was evaporated in a desiccator under vacuum in a PTFE bowl to the required concentration.

## Extraction of silver nanoparticles into the o-xylene phase and their study

In preliminary studies, surfactants such as dodecanethiol, sodium dodecyl sulfate, allylamine, octylamine, decylmethylamine, dioctylamine, cetyltrimethylammonium bromide, etc. were tested to extract silver nanoparticles from an aqueous medium into xylene at various pH, concentrations, phase ratios, addition orders. However, a satisfactory result was obtained only when using CTAB. Synthesized silver nanoparticles in a wide pH range have a negative surface charge [5], which, apparently, promotes efficient interaction with a positively charged quaternary ammonium base.

It was found that with an increase in the concentration of ethanol to 2 M, the extraction efficiency increased by 1.5 times. Most likely, ethanol molecules acted as "transfer catalysts", blurring the water–xylene interface, facilitating the transition of nanoparticles into the organic phase [6].

The study of the extraction conditions showed that the dependences of the yield of particles into xylene on the concentration of CTAB have an extreme character, which weakens with an increase

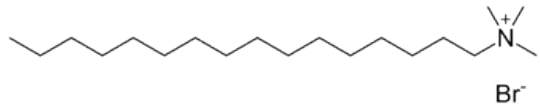



Figure 1 – Structural formula of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)

in the silver concentration in the initial aqueous phase. Probably, with an increase in the concentration of CTAB to the optimum value, the extraction yield also increases; however, a further increase in the concentration of CTAB leads to the formation of poorly soluble compounds like AgBr and irreversible aggregation of particles. Thus, the most efficient extraction was observed at a concentration of silver nanoparticles in the initial aqueous solution of 0.4 M and a concentration of CTAB = 10 mM and reached 62.5%.

For 0.4 M aqueous solutions of silver nanoparticles and various concentrations of CTAB, the effect of the xylene/hydrosol volume ratio on the efficiency of particle extraction into the xylene phase was studied. It was shown that when the xylene/hydrosol ratio is reduced down to 0.5, the extraction proceeds with a similar efficiency, but already at a ratio of 0.25, the yield drops sharply. Probably, at a xylene/hydrosol ratio of 0.25, the concentration of silver particles in xylene approaches its limit and is "smeared" over the walls. Thus, the established minimum required xylene/hydrosol ratio for the extraction of silver nanoparticles was 0.5. However, in all ranges of reagent concentrations and conditions, the yield of silver particles into xylene using CTAB did not exceed 62.5%.

The obtained organosols withstood up to 5 successive stages of drying and redissolution in xylene without loss of stability. It should be noted that it was possible to obtain organic sols with a metal concentration of up to 1800 g/L with a low

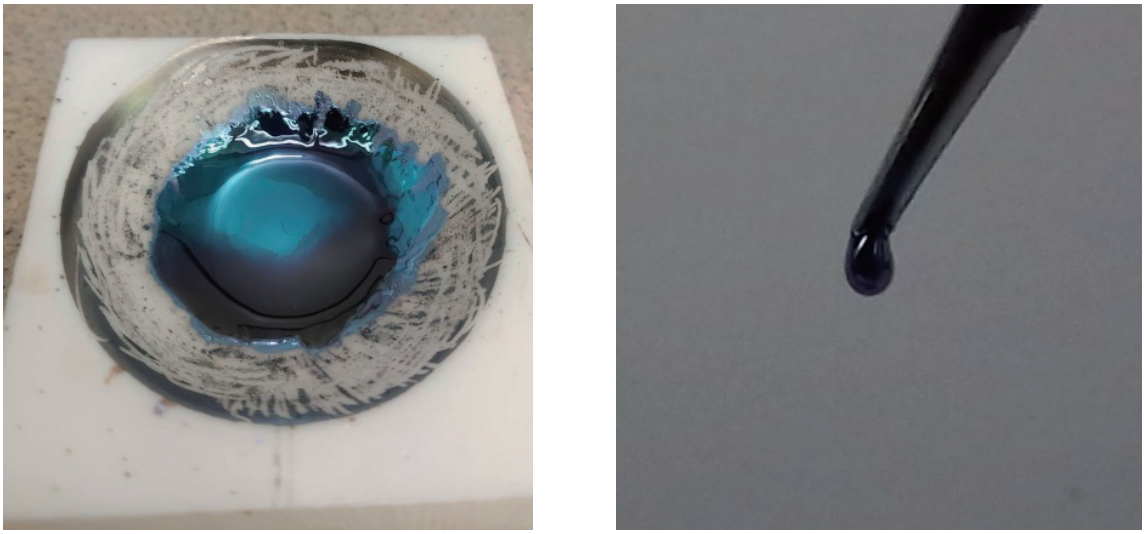


Figure 2 – Photo of organosols of silver nanoparticles with a concentration of 1800 g/L

viscosity and high stability to aggregation for at least several weeks using the vacuum distillation of xylene.

According to IR spectroscopy, the dried sample contains an insignificant amount of saturated hydrocarbon residues - ῡ(C-H): 2920, 2851 $cm^{-1}$, structured isolated hydroxyls ῡ(O-H): 3678 $cm^{-1}$, adsorbed water and structural OH groups ῡ(O-H): 3432 $cm^{-1}$.

An XPS study showed that silver in the organosol is in the metallic state, and Br is concentrated in the coagulated precipitate, which does not transform into xylene, mainly in the form of AgBr. A comprehensive analysis of the O 1s, C 1s, and N 1s spectra and survey spectra showed that the treatment of sols with CTAB solutions resulted in the effective displacement of the citrate ion from the particle surface and their replacement by the cetyltrimethylammonium cation.

According to TG/DSC data, nanoparticles stabilized by cetyltrimethylammonium cation begin to decompose with an endothermic effect and pronounced maxima at 206°C and 239°C degrees and a loss of about 7% of the mass. The two-step decomposition process can correspond to two forms of stabilizer, loosely bound and more strongly bound to the surface of the nanoparticles. In the temperature range of 260 °C - 404 °C, there is a loss of about 2% of the mass with little or no thermal effect of unknown nature. The endothermic loss of another 2% of the mass at 457°C may correspond to the destruction of cetyltrimethylammonium residues located in the space “locked” between the particles.

Thus, the optimal conditions for the extraction of silver nanoparticles from concentrated aqueous hydrosols into the o-xylene phase using cetyltrimethylammonium bromide were found. The obtained organosols showed high stability to aggregation, at least for several weeks, even at metal concentrations up to 1800 g/L. The study by physicochemical methods confirmed the effective fixation of up to 9% by weight of cetyltrimethylammonium groups on the surface of metallic silver nanoparticles.

The work was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and the Federal program «Priority 2030» using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

## References

1 Nath S., Ghosh S. K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T. Silver organosol: synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study. New J. Chem., 2005, 29, P. 1527–1534.
2 Zeiri L., Efrima S. Studies of Silver Organosols: Preparation, Characterization, and Cyanide-Induced Aggregation. J. Phys. Chem. 1992, 96, P. 5908-5917.
3 Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Shaparenko N.O. Conductive coatings based on concentrated silver organosols stabilized with Tergitol NP4/Aerosol OT mixture. Aspects is Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.. 2022, 647, P. 129211.
4 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, P. 17225–17233.
5 Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Иваненко Т.Ю., Машарова Д.А., Волочаев М.Н., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2020, 13(3), С. 372-384.
6 Shishupal S., Yastuti R.G., Ajeet P.S., Mukesh K.V. Application of UHMWPE Fiber Based Composite Material International. Journal of Research in Advent Technology. 2018, 6(7), P. 1768-1771.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.296-300

# ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДИЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ТРУДНООБОГАТИМЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД

*Брагин В.И.[1,2], Усманова Н.Ф.[2,1], Бурдакова Е.А.[1,2], Бакшеева И.И.[1], Гольсман Д.А.[1], Плотникова А.А.[1], Кинякин А.И.[1], Князев В.Н.[1]*

[1] Сибирский Федеральный Университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

[2] Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), г. Красноярск, Россия

Большая часть вовлекаемых в разработку в настоящее время сульфидных свинцово-цинковых руд характеризуются как труднообогатимые. Технологическая упорность руд, в первую очередь, определяется тонкой, ультрадисперсной вкрапленностью и тесным взаимным прорастанием минералов свинца и цинка между собой и с минералами пустой породы. Кроме того, в исходной руде наряду с сульфидными минералами Pb и Zn может присутствовать и часть окисленных минеральных форм ценных компонентов, что также накладывает определенные технологические сложности при обогащении такой свинцово-цинковой руды.

В рамках настоящих исследований проведено изучение вещественного состава и технологических свойств вовлекаемых в разработку новых рудных тел свинцово-цинковых руд Горевского месторождения на 2-х пробах. Одна проба характеризует верхние горизонты рудного тела, вторая – более глубокие горизонты. В пробе верхних горизонтов исходное содержание Pb в пробе составило 6,42%, Zn – 5,48%; в пробе нижних горизонтов 3,64 и 3,02 % соответственно свинца и цинка.

По результатам электронно-микроскопических исследований, главными рудными минералами в исследуемых пробах являются галенит, сфалерит, пирит, второстепенные – пирротин, вюртцит, буланжерит, гидроокислы железа, блёклая руда, магнетит. Помимо сульфида свинца в рудах присутствуют сульфат и карбонат Pb – англезит и церуссит.

Характерной особенностью галенита в исследуемых пробах руды является наличие большого количества тонких свободных идиоморфных зерен менее 10 мкм, развит ультрадисперсный галенит. Помимо этого, галенит образует сростки со сфалеритом, пиритом, сидеритом и кварцем. Также следует отметить развитие коломорфных структур – тонких срастаний галенита и сфалерита. Цинк представлен, в основном, сфалеритом, реже вюрцитом. Сфалерит образует сростки с галенитом, сидеритом, крупность сульфида цинка в сростках колеблется от 0,02 до 0,15 мм.

Пирит в пробах представлен, в основном, в срастании с галенитом и сфалеритом, реже в виде отдельных зёрен, размер которых не превышает 0,1, реже 0,2 мм. Следует отметить высокую окисленность пирита в пробах и нередкое наличие микрокаверн в нём.

Из породообразующих преобладают сидерит и кварц, реже хлорит, биотит, калиевый полевой шпат, серицит. По результатам электронно-микроскопических исследований в пробах присутствуют гипс в натечных формах-новообразованиях на сидерите, размеры которых не превышают 5 мкм.

В результате изучения технологических свойств исходных проб руды определены: плотность, индекс измельчаемости Бонда, кинетика измельчения, кинетика флотации; флотационные свойства проб руды.

Индекс измельчаемости Бонда для пробы руды верхних горизонтов ниже, нижних горизонтов – выше 12,64 и 16,33 квт*ч/т соответственно.

При изучении флотационных свойств первоначально ориентировались на технологическую схему переработки и реагентный режим Горевской фабрики, по которой предусмотрено: крупность питания в межцикловой флотации 65-67 % класса минус 0,071 мм; доизмельчение хвостов межцикловой флотации до 85% класса минус 0,071 мм; свинцовый цикл флотации, состоящий из основной, контрольной свинцовой флотации и трех перечисток свинцового концентрата; цинковый цикл – основная, контрольная флотация и три перечистные операции цинкового концентрата. В первую стадию измельчения подавали: известь до pH 9-9,5; $Na_2S$ - 70 г/т; $ZnSO_4$- 400г/т. Межцикловая флотация осуществлялась при pH 9-9,5, расход бутилового ксантогената калия составил 35 г/т, пенообразователя Т-92 70 г/т. Во вторую стадию измельчения добавляли известь до pH 9-9,5; $Na_2S$ – 30 г/т; $ZnSO_4$ – 200г/т. В основную свинцовую флотацию подавали бутиловый ксантогенат калия с расходом 17 г/т; пенообразователь Т-92 - 15 г/т. В первую свинцовую перечистку добавляли $ZnSO_4$ - 60 г/т, во вторую – 20 г/т. В контрольную свинцовую флотацию подавали: $ZnSO_4$ – 100 г/т, бутиловый ксантогената калия – 10 г/т; пенообразователь Т-92 – 6 г/т. Основная цинковая флотация осуществлялась: при pH 12, расходе $CuSO_4$ - 1000 г/т; бутилового ксантогената калия – 35 г/т; Т-92 –15 г/т. Для поддержания pH 12 в первую и вторую цинковые перечистки дополнительно добавляли известь. В контрольную цинковую флотацию расход собирателя бутилового ксантогената калия составил 10 г/т, пенообразователя – 5 г/т.

В тестах по фабричной схеме не удалось достичь приемлемых технологических показателей, содержание Pb в свинцовом концентрате не превышает 8,5 %, Zn в цинковом – 19,3%.

Для повышения качества свинцового концентрата варьировали расходы $Na_2S$ (до 210 г/т); $Na_2CO_3$(до 400 г/т), $(NH_4)_2SO_4$ (до 500 г/т), $FeSO_4$ (до 400 г/т) в первую стадию измельчения. Комбинации расходов этих реагентов в первой стадии измельчения, не повлияло ни на качество, ни на извлечение Pb по операциям свинцовой флотации. Содержание Pb в концентратах по операциям межцикловой, основной свинцовой и контрольной свинцовой не превышает 9 %.

Для повышения качества цинкового концентрата проведены тесты с добавлением $Na_2S$ к фабричному реагентному режиму с расходом 250 г/т; проведение аэрации в течении 30-ти минут перед основной цинковой флотацией. Содержание Zn в цинковом концентрате на пробе верхних горизонтов с добавлением сернистого натрия составило 4,98

%, с аэрацией - 5,74%. На пробе нижних горизонтов при добавлении сернистого натрия содержание Zn в цинковом концентрате составило 20,96%, с аэрацией – 25,13%.

Выполнены тесты с последовательным выделением сульфидных и окисленных форм свинца, при крупности в питании флотации 85% класса минус 0,071 мм. Основной объем Pb извлекается с сульфидной составляющей – 84,89% с окисленной – 11,07% на пробе верхних горизонтов. На пробе нижних горизонтов с сульфидами извлекается 75,72 % Pb, с окисленными минералами – 21,48%.

Таким образом, предварительные результаты исследований свидетельствуют о высокой технологической упорности исследуемых проб руды, проведенными мероприятиями не удалось достичь приемлемых технологических показателей в концентраты.

Работа выполнена в рамках гранта ККФН «Разработка и обоснование технологических решений для переработки труднообогатимых свинцово-цинковых руд Красноярского края»

# POSSIBILITIES FOR PRODUCING CONDITIONAL CONCENTRATES FROM DIFFICULTLY PROCESSED LEAD-ZINC ORES

*Bragin V.I.[1,2] , Usmanova N.F.[2,1], Burdakova E.A.[1,2], Baksheeva I.I.[1], Golsman D.A.[1], Plotnikova A.A.[1], Kinyakin A.I.[1], Knyazev V.N.[1]*

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS, Krasnoyarsk, Russian Federation

Most of the sulfide lead-zinc ores involved in the development at the present time are characterized as refractory. Technological resistance of ores, first of all, is determined by fine, ultradispersed dissemination and close intergrowth of lead and zinc minerals with each other and with gangue minerals. In addition, in addition to the sulfide minerals Pb and Zn, the original ore may contain some oxidized mineral forms of valuable components, which also imposes certain technological difficulties in the enrichment of such lead-zinc ore.

Within the framework of these studies, the study of the material composition and technological properties of new ore bodies of lead-zinc ores of the Gorevsky deposit involved in the development was carried out on 2 samples. One sample characterizes the upper horizons of the ore body, the second - deeper horizons. In the sample of the upper horizons, the initial content of Pb in the sample was 6.42%, Zn - 5.48%; in the sample of the lower horizons, 3.64 and 3.02%, respectively, of lead and zinc.

According to the results of electron microscopic studies, the main ore minerals in the studied samples are galena, sphalerite, pyrite, secondary - pyrrhotite, wurtzite, boulangerite, iron hydroxides, fahlore, magnetite. In addition to lead sulfide, the ores contain Pb sulfate and carbonate—anglesite and cerussite. A characteristic feature of galena in the studied ore samples is the presence of a large number of thin free euhedral grains less than 10 μm, and ultrafine galena is developed. In addition, galena forms intergrowths with sphalerite, pyrite, siderite, and quartz. The development of colomorphic structures, thin intergrowths of galena and sphalerite, should also be noted. Zinc is represented mainly by sphalerite, less often by wurtzite. Sphalerite forms intergrowths with galena and siderite; the size of zinc sulfide in intergrowths ranges from 0.02 to 0.15 mm.

Pyrite in samples is presented mainly in intergrowth with galena and sphalerite, less often in the form of individual grains, the size of which does not exceed 0.1, less often 0.2 mm. It should be noted the high oxidation of pyrite in the samples and the frequent presence of microcaverns in it. Of the rock-forming rocks, siderite and quartz predominate, less often chlorite, biotite, potassium feldspar, and sericite. According to the results of electron microscopic studies, gypsum is present in the samples in sinter forms-new formations on siderite, the dimensions of which do not exceed 5 microns. As a result of studying the technological properties of the initial ore samples, the following were determined: density, Bond grindability index, grinding kinetics, flotation kinetics; flotation properties of ore samples. The Bond grindability index for the ore sample of the upper horizons is lower, the lower horizons - above 12.64 and 16.33 kWh/t, respectively.

When studying the flotation properties, we initially focused on the technological scheme of processing and the reagent regime

of the Gorevskaya factory, which provides for: feed size in intercycle flotation 65-67% of the class minus 0.071 mm; regrinding of intercycle flotation tailings up to 85% class minus 0.071 mm; lead flotation cycle, consisting of the main, control lead flotation and three recleanings of lead concentrate; zinc cycle - basic, control flotation and three cleaning operations of zinc concentrate. In the first stage of grinding filed: lime to pH 9-9.5; $Na_2S$ - 70 g/t; $ZnSO_4$- 400g/t. Intercycle flotation was carried out at pH 9-9.5, the consumption of potassium butyl xanthate was 35 g/t, foaming agent T-92 70 g/t. Lime was added to the second stage of grinding to pH 9-9.5; $Na_2S$ - 30 g/t; $ZnSO_4$ - 200g/t. Potassium butyl xanthate was supplied to the main lead flotation at a rate of 17 g/t; foaming agent T-92 - 15 g/t. ZnSO4 - 60 g/t was added to the first lead cleaning, 20 g/t to the second. The control lead flotation was supplied with: $ZnSO_4$ - 100 g/t, potassium butyl xanthate - 10 g/t; foaming agent T-92 - 6 g/t. The main zinc flotation was carried out: at pH 12, $CuSO_4$ consumption - 1000 g/t; potassium butyl xanthate - 35 g/t; T-92 -15 g/t. To maintain pH 12, additional lime was added to the first and second zinc cleanings. In the control zinc flotation, the consumption of the butyl potassium xanthate collector was 10 g/t, the foaming agent was 5 g/t.

In tests according to the factory scheme, it was not possible to achieve acceptable technological indicators, the content of Pb in lead concentrate does not exceed 8.5%, Zn in zinc - 19.3%. To improve the quality of the lead concentrate, the consumption of $Na_2S$ was varied (up to 210 g/t); $Na_2CO_3$ (up to 400 g/t), $(NH_4)_2SO_4$ (up to 500 g/t), $FeSO_4$ (up to 400 g/t) in the first grinding stage. The combination of consumption of these reagents in the first grinding stage did not affect either the quality or the recovery of Pb in lead flotation operations. The content of Pb in concentrates for the intercycle, main lead and control lead operations does not exceed 9%.

To improve the quality of zinc concentrate, tests were carried out with the addition of Na2S to the factory reagent regime at a consumption of 250 g/t; carrying out aeration for 30 minutes before the main zinc flotation. The content of Zn in the zinc concentrate on the sample of the upper horizons with the addition of sodium sulfide was 4.98%, with aeration - 5.74%. On the sample of the lower horizons with the addition of sodium sulfide, the content of Zn in the zinc concentrate was 20.96%, with aeration - 25.13%. Tests were performed with successive isolation of sulfide and oxidized forms of lead, with a size in the flotation feed of 85% of the class minus 0.071 mm. The main volume of Pb is extracted with a sulfide component - 84.89%, with an oxidized component - 11.07% on a sample of the upper horizons. On a sample of the lower horizons with sulfides, 75.72% Pb is extracted, with oxidized minerals - 21.48%. Thus, the preliminary results of the research testify to the high technological resistance of the studied ore samples, the measures taken failed to achieve acceptable technological indicators in concentrates.

The work was carried out within the framework of the grant of the KRFS «Development and justification of technological solutions for the processing of refractory lead-zinc ores of the Krasnoyarsk Territory»

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.301-317

# ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ НА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЙ ФАЙНШТЕЙН

***Малахов П.В.*[1], *Крупнов Л.В.*[1], *Пахомов Р.А.*[2], *Озеров С.С.*[2], *Румянцев Д.В.*[2]**
[1] ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия
[2] ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия
MalakhovPV@nornik.ru

Одним из ключевых тяжелых цветных металлов металлургии Норильского дивизиона ПАО «ГМК «Норильский никель» (далее – НД, Компания соответственно), является кобальт, который совместно с медью и никелем содержится в сульфидных медно-никелевых рудах. Кобальт концентрируется в минералах на основе железа и никеля, таких как пентландид или пирит. После обогатительного передела ЗФ основная часть кобальта поступает в составе никель-пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (НПК ТОФ) и сгущенного никелевого концентрата Норильской обогатительной фабрики (СНК НОФ) на Надеждинский металлургический завод (НМЗ). Извлечение кобальта по НД Компании в медно-никелевый файнштейн (готовая продукция НМЗ) находится на уровне 50 % отн. Таким образом, половина добываемого кобальта с рудой НД Компании уходит в потери с отвальными продуктами, в основном с отвальным шлаком НМЗ (порядка 30-33% отн.).

С учетом увеличения объема продаж (рис.1), прогнозируемом росте потребления и динамики роста цен на кобальт (рис. 2) в НД Компании стоит актуальная задача повышения извлечения кобальта в готовую продукцию [1-3].

Как было сказано ранее, основной объем кобальта поступает с продуктами обогатительных фабрик на НМЗ, в пирометаллургическое производство (ПМП). ПМП НМЗ включает три пере-

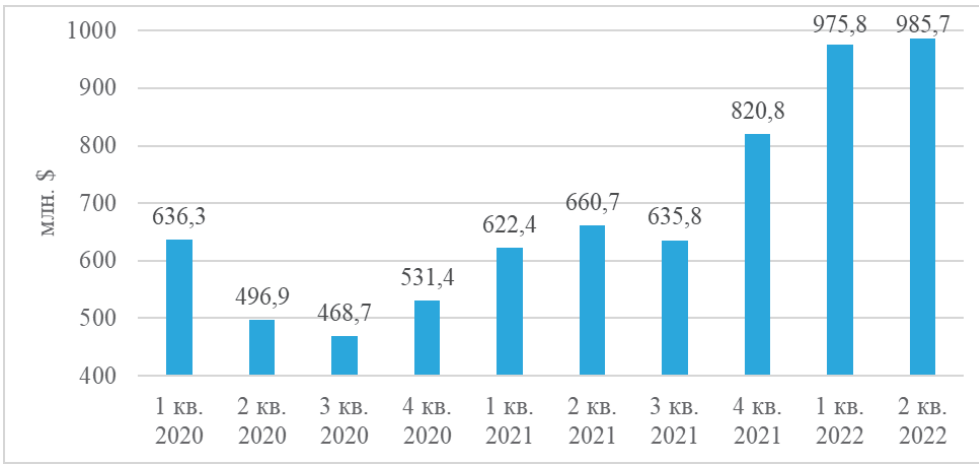



Рисунок 1 – Динамика продаж на мировом рынке кобальта в 2020 - 2022 гг.

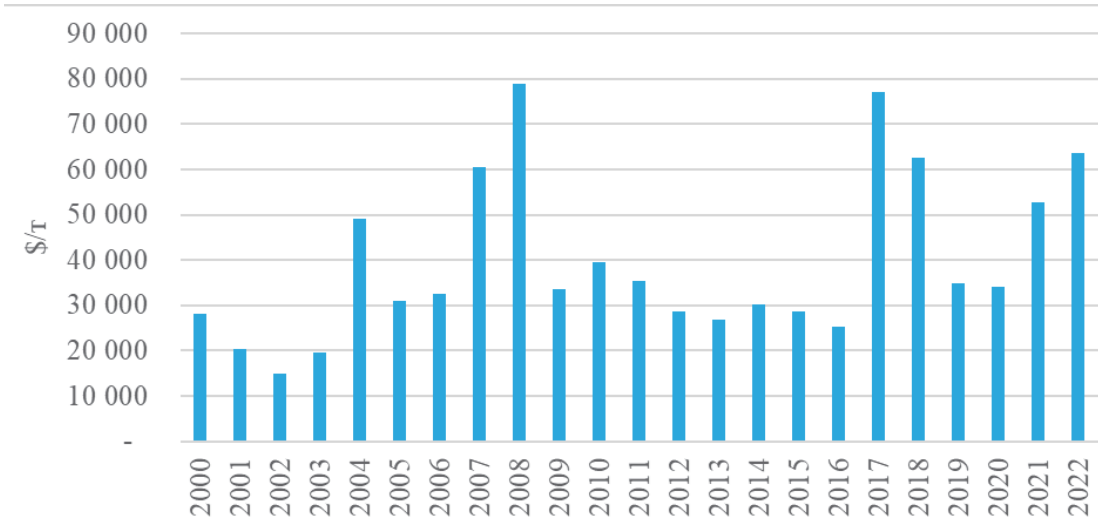



Рисунок 2 – Динамика цены кобальта в 2000 - 2022 гг.

дела: плавка исходного сырья в печах взвешенной плавки (ПВП) с получением богатого штейна (сумма меди и никеля ~50% масс.) и шлака; обеднение шлака в обеднительных электропечах (ОЭП) с получением отвального шлака и бедного штейна; конвертирование богатого штейна ПВП и бедного штейна ОЭП с получением файнштейна и конвертерного шлака. Конвертерный шлак перерабатывается в ОЭП совместно со шлаком ПВП, а файнштейн направляется на переработку в АО «Кольская ГМК» (КГМК). Практически все поступившее с сырьем железо выводится из технологического процесса в виде отвального шлака, а цветные металлы (никель, медь и кобальт) и драгоценные металлы коллектируются в файнштейне, в котором также содержится от 2,5 до 3,7% масс. железа [4].

Литературные данные, практика работы металлургических заводов однозначно показывают высокую корреляцию поведения железа и кобальта в ходе пирометаллургической переработки рудного сырья с получением файнштейна [5, 6]. Данная тенденция подтверждается практикой работы конвертерного передела НМЗ (рис. 3). Диаграмма построена на основании статистических данных химического анализа более 33 тыс. плавок файнштейна с 2017 года.

Учитывая высокий окислительный потенциал процесса конвертирования порядка 50% отн. кобальта переходит в конвертерный шлак.

Возможными способами повышения извлечения кобальта на переделе конвертирования штейнов может стать:

- Повышение содержания железа в файнштейне до максимально возможного уровня. Согласно определенной зависимости ($y = 0{,}0941x + 0{,}8566$) с достаточной достоверностью ($R^2 = 0{,}9745$) установлено, что увеличение доли плавок с ростом содержания файнштейна на каждые 0,5% масс. приведет к повышению содержания кобальта в файнштейне на 0,047% масс. Однако в условиях ограничения мощности передела железоочистки гидрометаллургической переработки никелевого концентрата от разделе-

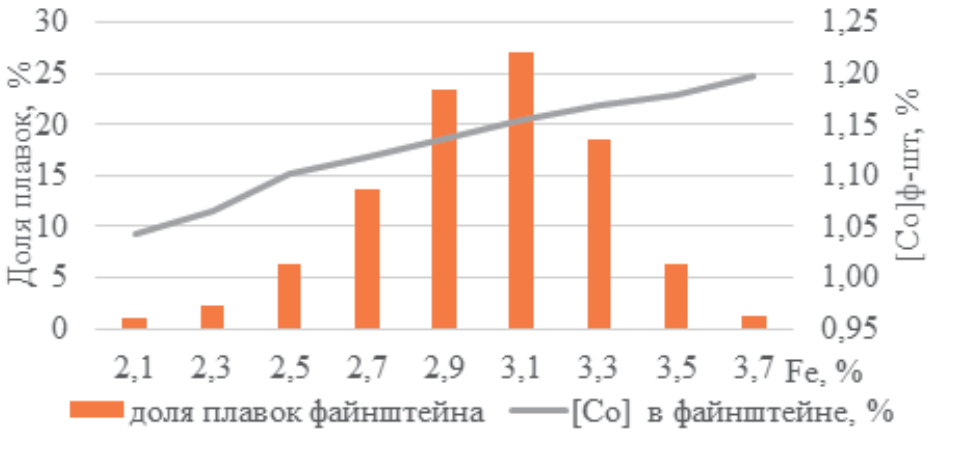



Рисунок 3 – Динамика содержания кобальта в файнштейне от содержания железа в файнштейне

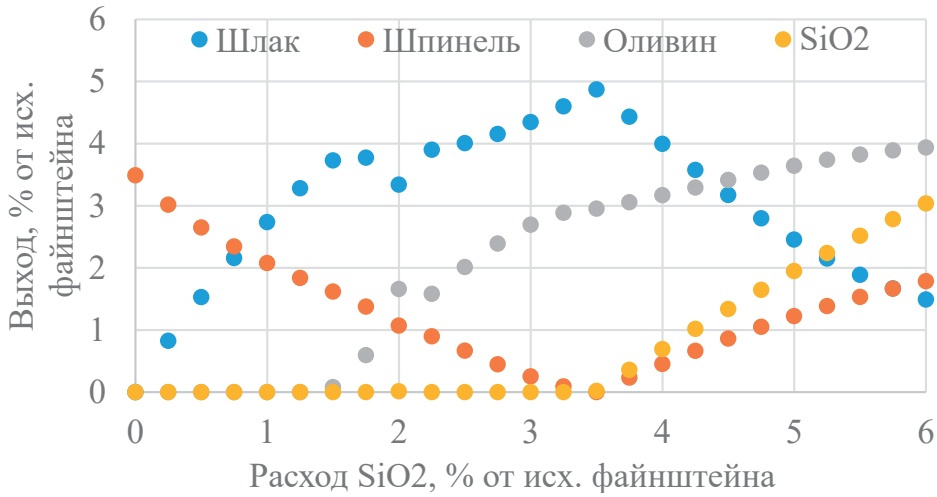



Рисунок 4 – Зависимости содержания фаз магнетита, фаялита и диоксида кремния в смеси файнштейн-кварц от расхода $SiO_2$

ния файнштейна АО «КГМК» данное предложение в настоящее время не применимо.

- Снижение потерь кобальта с конвертерным шлаком (и далее с отвальным шлаком ОЭП) за счет его промывки штейном ОЭП. Традиционно считается, что промывка конвертерного шлака штейном ОЭП эффективно обедняет по цветным металлам, и по кобальту в частности. Эффективность промывки конвертерного шлака штейном ОЭП обусловлена пониженным содержанием в нем растворенного кислорода и высокой «металлизацией» железа (содержание металлизированного железа 22-28 % отн.). В условиях ограниченного парка конвертеров на НМЗ возможное выполнение данного предложения ограничено.
- «Свертывание» варочного шлака при подаче избыточного количества диоксида кремния, что способствует извлечению из файнштейна растворенного кислорода и железа непосредственно перед передачей расплава файнштейна на розлив.

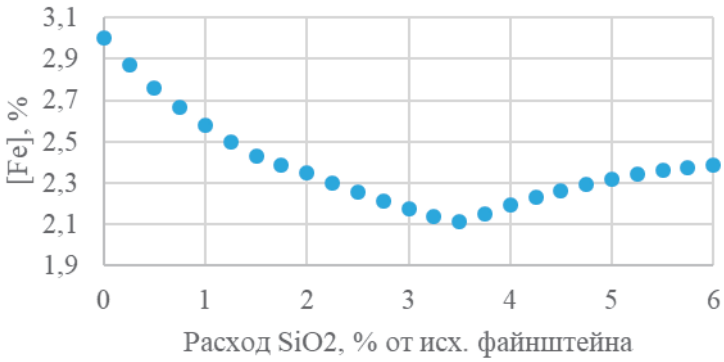



Рисунок 5 – Зависимость содержания железа в файшнтейне от расхода кварцевого флюса (без дополнительной продувки)

Рассмотрим предложение по свертыванию варочного шлака более подробно. В первую очередь был выполнен анализ статистических данных и термодинамическое моделирование мероприятия в программном комплексе FactSage. Предварительно, перед тестированием процесса на действующем производстве, были проведены исследования в лабораторных условиях.

Как показано на рисунке 3 основное количество плавок было с содержанием железа 2,9-3,1% масс. Химический анализ файнштейна отражает общее содержание железа в нем, без раздельного учёта железа сульфидов и железа магнетита, содержание которого в файнштейне может достигать первых процентов, а на поверхности охлаждённых слитков в шлако-пенном слое – 10-15% масс. Как отмечалось ранее, магнетит может быть выведен из файнштейна в шлак при сворачивании варочного шлака кварцевым флюсом. Операция аналогична «свёртыванию» варочного шлака оборотами, при этом обороты заменяются на крупнокусковой кварцевый флюс. Таким образом, получение файнштейна с несколько повышенным содержанием железа позволит снизить потери кобальта, а дальнейшее использование кварцевого флюса – вывести железо магнетита в шлак и получить кондиционный по содержанию железа файнштейн.

## Термодинамическое моделирование

Рассмотрим результаты термодинамического моделирования операции промывки файнштейном кварцевого флюса (взаимодействия файнштейна с $SiO_2$).

Расчётное равновесное содержание магнетита в файнштейне как отдельной фазы (модель FactSage для шпинелей) составило около 0,7% масс. Далее в расчётную систему вводилось $SiO_2$ и отслеживалось изменение фазового состава смеси. Зависимости содержания фаз магнетита, фаялита и диоксида кремния в смеси файнштейн-кварц от расхода $SiO_2$ показаны на рисунке 4.

Видно, что по мере поступления в систему $SiO_2$ шпинельная фаза (магнетит) переходит в оливиновую (фаялит).

Представленные оценки выполнены для содержания магнетита в файнштейне на уровне 0,7% масс, что соответствует приблизительно 0,19% масс кислорода в файнштейне. Реальное содержание кислорода в файнштейне может достигать, как было отмечено: выше, 0,5-0,8% масс и, соответственно, прогнозное снижение содержание железа в результате промывки файнштейном кварцевого флюса будет превышать 25% отн.

На рисунке 5 представлена зависимость содержания железа в файнштейне от расхода $SiO_2$.

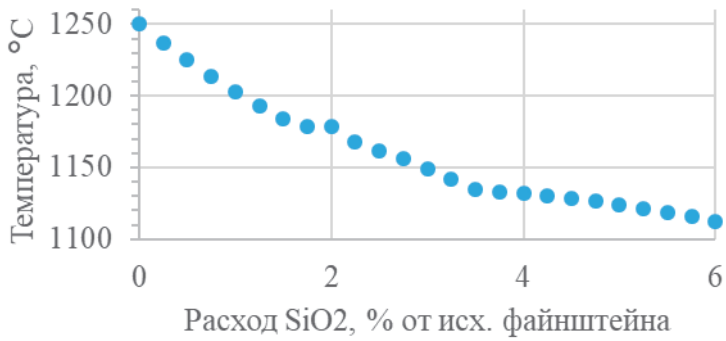



Рисунок 6 – Зависимость температуры системы (расплава в конвертере) от расхода кварцевого флюса

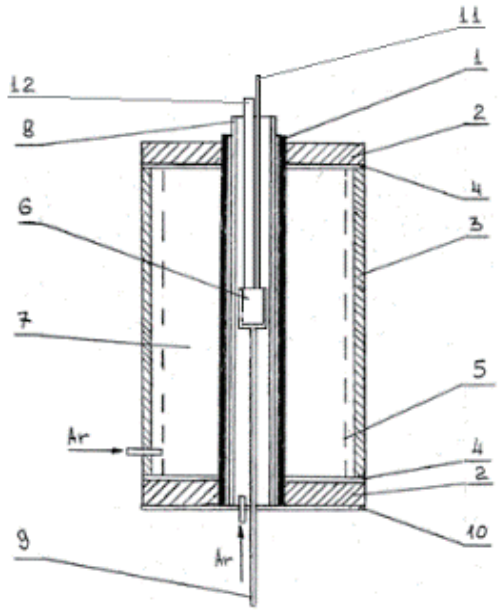



Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки
1 – графитовая труба – нагреватель;
2 – медные водоохлаждаемые токоподводы;
3 – водоохлаждаемый кожух;
4 – электроизоляторы;
5 – тепловой экран;
6 – тигель с расплавом;
7 – теплоизолятор;
8 – керамический ($Al_2O_3$) реактор;
9 – чехол с термопарой (термопара системы автоматического управления температурного режима печи);
10 – нижний кожух,
11 – трубка подачи Ar;
12 – корундовая трубка (использовалась для загрузки огарка)

Оценим расход кварцевого флюса, необходимого для «свертывания» конвертерного шлака.

За начальное состояние для расчёта процесса «свертывания» шлака целесообразно принять результат продувки обогащённого штейна (6% масс Fe) без флюса до файнштейна (3% масс Fe), при температуре 1250°С. В такой системе, по результатам термодинамического моделирования, присутствуют сульфидная и шпинельная фазы. Расчёт температуры системы при добавлении $SiO_2$-содержащего флюса выполнен, исходя из условия ΔH=0. Результаты расчёта показаны на рисунке 6.

Как видно из представленных данных, для снижения температуры ванны до принятого в технологии НМЗ уровня температуры выдачи файнштейна (1160-1240 °С,) в конвертер необходима разовая загрузка кварцевого флюса, масса которого составляет до 2,5-3,5% от массы файнштейна конвертера.

На основании полученных расчетных данных проведены последующие лабораторные испытания.

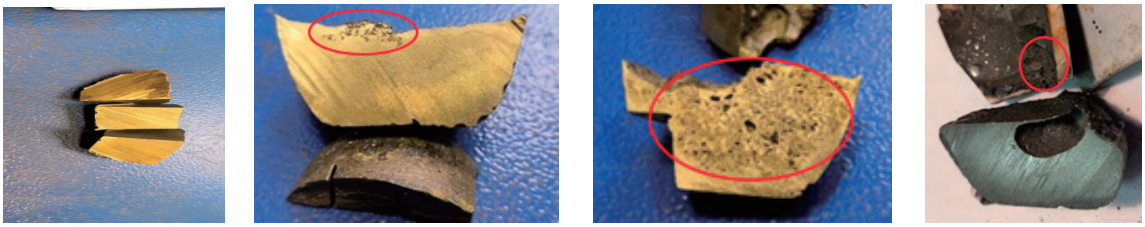
**Таблица 1 – Содержание (% масс) основных компонентов в файнштейне**

| Номер эксперимента | Количество добавляемых компонентов, % от массы файнштейна исх. | | Содержание, % масс | | | | | В составе «$Fe_2O_3$», % от массы файнштейна | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | Ni | Cu | Co | Fe | S | Fe | O |
| 1 | 0 | 0 | 50,8 | 20,8 | 1,13 | 2,18 | 23,9 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 1,58 | 0 | 50,5 | 19,5 | 1,12 | 2,87 | 23,5 | 1,11 | 0,47 |
| 3 | 12,8 | 0 | 49,9 | 19,5 | 1,03 | 4,23 | 22,9 | 8,92 | 3,83 |
| 3.1 | 12,8 | 0 | 50,1 | 19,8 | 1,00 | 4,20 | 22,7 | 8,92 | 3,83 |
| 4.1 | 19,2 | 0 | 49,3 | 19,2 | 0,94 | 5,66 | 21,9 | 13,43 | 5,77 |
| 3.2* | 12,8 | 4,82 | 50,7 | 19,5 | 1,09 | 3,04 | 23,4 | 8,95 | 3,80 |

*$SiO_2$ вводился после насыщения файнштейна оксидом железа

**Таблица 2 – Фотографии разрезов слитков файнштейна по номерам экспериментов**

1 2 3 3.2



## Лабораторные испытания

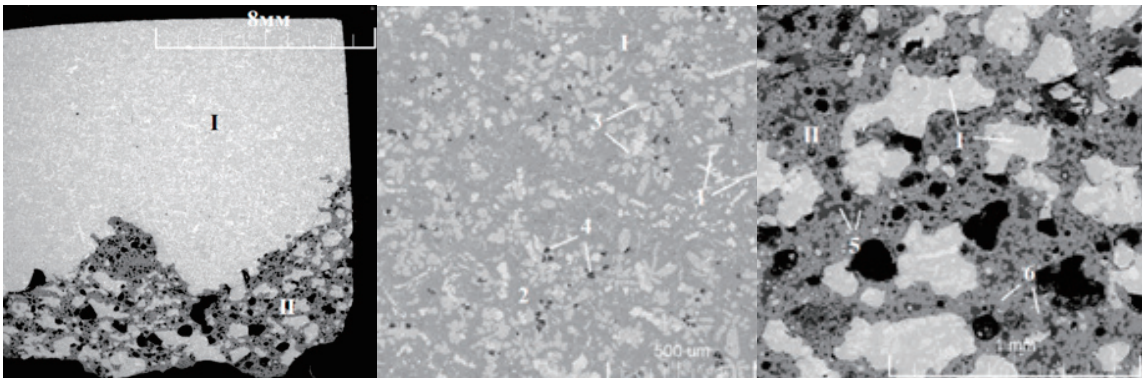
При выполнении исследований использовалась вертикальная лабораторная печь с графитовым нагревателем (рисунок 7). Установка позволяет реализовывать пирометаллургические опытные исследования, предусматривающие барботаж расплавов газовыми агентами.

Подготовленные образцы исходных веществ и продуктов плавок исследовались методами аппаратной аналитической химии (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Использован растровый электронный микроскоп Tescan 5130MM с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK) на базе энергодисперсионного спектрометра. Подробное описание оборудования и методик исследования представлено в работах [7-9]

Для моделирования файнштейна, полученного в конвертере и не подвергнутого охлаждению с выделением оксидной «шубы», на первом этапе серии проводилось исследование возможного уровня насыщения файнштейна кислородом. Насыщение осуществлялось

добавлением к расплаву файнштейна синтетического гематита, близкого по составу $Fe_2O_3$. В разогретую до 1300°С печь загружался измельченный файнштейн с добавкой от 0 до 19,2 % от массы файнштейна гематита. По прошествии десятиминутной выдержки и периодического перемешивания расплава, исследуемые объекты извлекались и охлаждались на воздухе. Образовавшаяся на поверхности файнштейна "шуба" и часть однородной поверхности файнштейна подготавливались для исследования методами РЭМ-РСМА. (опыты № 1, 2, 3, 3.2, таблица 1).

На следующем этапе использовался насыщенный оксидами железа файнштейн (эксперимент 3). Расплав ука-




а б в

I – области первого типа (сульфидная масса, файнштейн),
II – области второго типа («шуба»), 1 – мет фаза, 2 – сульфид никеля, 3 – сульфид меди, 4 – оксидные фазы файнштейна (магнетит), 5 – силикатные составляющие «шубы», 6 – магнетит «шубы»,
Рисунок 8 – Общий вид (а) и строение (б-в) пробы №2

**Таблица 3 – Средний состав сульфидной массы образцов**

| Состав (№ эксперимента) | Составляющая | Содержание, % масс. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | S | Fe | Co | Ni | Cu | O |
| Проба "0" (№ 1, 2) | средний состав | 23,1 | 2,1 | 1,1 | 51,9 | 21,1 | 1 |
| | Магнетит | 0,1 | 64,2 | 1,6 | 6,2 | 0,6 | 27 |
| Образец 12,8 $Fe_2O_3$ (№ 3) | средний состав | 22,5 | 3,3 | 1,0 | 50,3 | 21,8 | 1-2 |
| | Магнетит | 0,2 | 66,9 | 1,0 | 4,1 | 0,6 | 27 |
| Образец 12,8 $Fe_2O_3$ 4,8% $SiO_2$ (№ 3.2) | средний состав | 22,2 | 3,7 | 0,9 | 51,0 | 21,0 | 1-2 |
| | Магнетит | 0,7 | 66,5 | 1,1 | 5,1 | 1,0 | 25 |

**Таблица 4 – Средний состав составляющих «шубы»**

| Состав (№ эксперимента) | Составляющая | Содержание, % масс. | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Na | Mg | Al | Si | S | Ca | Fe | Co | Ni | Cu | O |
| Образец 12,8 $Fe_2O_3$ (№ 3) | средний состав «шубы» | 0,1 | - | - | 0,2 | 3,9 | 0,3 | 56,5 | - | 13,4 | 3,6 | 22 |
| | Магнетит | - | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 66,8 | 1,3 | 4,5 | 0,1 | 27 |

занного файнштейна приводился во взаимодействие с кварцевым песком, задача которого – извлечение окисленного железа из расплава файнштейна (эксперимент 3.2). После расплавления файнштейна и насыщения его кислородом при 1300°С, температура процесса снижалась до 1150°С, после чего на расплав подавался кварцевый песок и производилась температурная выдержка в течении 15 минут. В этот же период выполнялось кратковременное перемешивание расплава аргоном. По окончанию выдержки тигель с веществом извлекался из печи, охлаждался на воздухе, полученный шлак отделялся от файнштейна, а продукты подвергались исследованию.

Эксперименты 3.1 и 4.1 выполнены в высоких тиглях для получения более четкой картины распределения магнетита по высоте слитка. Масса файнштейна этих плавок составляла 40 грамм. Остальные образцы выполнены в широких тиглях, масса файнштейна этих плавок составляла 100 грамм.

В таблице 2 представлены фотографии разрезов полученных слитков файнштейна, охлажденных от температуры плавки со скоростью около 50 град/мин.

Как видно из представленных результатов исследований, введение в расплав файнштейна гематита («$Fe_2O_3$»), трансформирующегося в условиях плавки в магнетит, приводит к образованию шлако-пенного слоя (отмеченного на фотографиях красным цветом), схожего по своему строению с аналогичным слоем, формирующемся на поверхности слитков файнштейна. При этом, при введении в систему 12,8% от массы файнштейна «$Fe_2O_3$», шлако-пенный слой распространяется на значительную часть слиток.

Введенный в систему диоксид кремния способствует извлечению оксида железа в формирующийся шлаковый расплав. Поверхностное натяжение расплава файнштейна увеличивается (изменяется угол смачивания файнштейном тигля). Состав файнштейна при этом практически возвращается к исходному маложелезистому составу – таблица 1.

Проведенный анализ методом РСМА образцов 1, 2, 3 и 3.2 (таблица 2) показал, что образцы, в которые вводили $Fe_2O_3$ резко неоднородны по своему составу и возможно выделить две области: сульфидная масса файнштейна и «окисленная шуба». Типичное изображение двух областей представлено на рисунке 8.

Основная сульфидная масса (Тип I) по составу и строению соответствует типичному файнштейну. Так, основными компонентами являются: сульфид никеля (состава хизлевудитового твердого раствора), сульфид на основе меди (халькозин-борнитовый твердый раствор с типичной «паркетной» структурой раскристаллизации), металлическая фаза на основе никеля. Также в подчиненном и сугубо подчиненном объеме представлены: сульфиды на основе никеля-железа и микронные фазы меди металлической. Ориентировочная объемная доля магнетита, в котором сосредоточена основная доля кислорода файнштейна, составляет – 1-1,5%об. В целом, содержание кислорода в файнштейне находится на уровне 1-2% масс (средний состав приведен в таблица 4).

Область «окисленная шуба» (Тип II) резко неоднородна по составу и строению и отличается от основной массы файнштейна (ориентировочный средний состав приведен в таблице 4).

Основными компонентами являются: гранулы магнетита, силикатные составляющие нестабильного состава, включения файнштейна (как целыми многофазными областями, так и отдельными структурными составляющими файнштейна).

## Выводы

Результаты лабораторных исследований подтвердили, что использование операции свертывания варочного шлака кварцевым флюсом перед выдачей товарного файнштейна – эффективная операция, позволяющая снизить содержание железа в файнштейне приблизительно на 1 % масс. Следовательно, целевой файнштейн конвертирования может «недодуваться», что положительно скажется на сохранении кобальта в составе файнштейна. При этом избыток железа и обеспечение его товарного содержания реализуется промывкой файнштейна кварцевым флюсом.

Получение такого файнштейна, обедненного оксидами металлов, а, следовательно, и массой оксидного слоя при охлаждении файнштейна, благоприятным образом скажется на показателях последующего флотационного разделения файнштейна.

Согласно вышеизложенному рекомендовано проведение опытно промышленных испытаний применения кварцевого флюса на операции охлаждения медно-никелевого файнштейна в условиях действующего производства НМЗ.

## Список литературы


1 https://www.metalresearch.ru/cobalt_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720 Рынок кобальта 2022 (metalresearch.ru)
2 www.lme.com
3 Cobalt institute fact sheet 2023 (cobaltinstitute.org)
4 Цемехман Л. Ш., Фомичев В. Б., Ерцева Л. Н., Н. Г. Кайтмазов, С. М. Козырев, В. И. Максимов, Шнеерсон Я. М., Дьяченко В. Т. Атлас минералогического сырья, технологических продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель». – М.: Издательский дом руда и металлы, 2010. – 336 с.
5 Резник И.Д., Соболь С.И., Худяков В.М. – Кобальт. В 2 т. Т.1: Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта. - М.: Машиностроение, 1995.
6 Бровкин В. Г., Пиотровский В. К. // Переработка жидких конверторных шлаков. Москва. «Металлургия», 1978. 104 с
7 Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И., Филатов А. М., Ульянинков А. Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. – М.: Техносфера, 2009. 208 с.
8 Савинова Ю.А., Румянцев Д.В., Мишина О.Ю., Банникова С.А., Сомов П.А. Исследование вещественного состава и морфологии тонкодисперсных металлургических пылей методами сканирующей электронно-ионной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. В сб. тезисов докладов XXVIII Российской конференции по электронной микроскопии, 2020. 5-10 сентября 2020, Черноголовка
9 Савинова Ю.А. Разработка технологии переработки рудных сульфидных концентратов цветных металлов с применением окислительного обжига в печах кипящего слоя.: дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Савинова Юлия Александровна. –Санкт-Петербург., 2018. 155 с.

# INCREASE OF COBALT RECOVERY DURING CONVERTING OF Cu-Ni FEED TO OBTAIN HIGH-GRADE MATTE

*Malakhov P.V.*[1], *Krupnov L.V.*[1], *Pakhomov R.A.*[2], *Ozerov S.S.*[2], *Rumyantsev D.V.*[2]
[1]PJSC «MMC «Norilsk Nickel», Norilsk, Russia
[2]Gipronickel Institute, Saint Petersburg, Russia
MalakhovPV@nornik.ru

Cobalt is one of the main heavy non-ferrous metals involved in metallurgical processes of Norilsk Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel» (ND, the Company). Copper-nickel sulfide ore contains cobalt in combination with copper and nickel. Cobalt occurs in iron- and nickel-based minerals such as pentlandite and pyrite. Bulk of cobalt comes to Nadezhda Metallurgical Plant (NMP) from the Polar Division Concentrators as part of nickel-pyrrhotite concentrate of Talnakh Concentrator and thickened nickel concentrate of Norilsk Concentrator. ND recovers 50 rel.% of cobalt into copper-nickel converter matte (NMP final product), i.e. a half of cobalt mined at ND is lost with dump wastes mainly with dump slag of NMP (approximately 30 – 33 rel.%).

In a context of sales increase (Figure 1), forecasted consumption growth and cobalt price trends (Figure 2), ND has an urgent task to increase cobalt recovery to the final products [1-3].

As it was mentioned, the bulk of cobalt goes to NMP pyrometallurgical line as part of the Concentrators products. Pyrometallurgical line of NMP comprises three sections: smelting of raw material in flash smelting furnaces (FSF) to produce high-grade matte (~50 wt % of Cu+Ni) and slag; slag depletion in slag-cleaning furnaces (SCF) to obtain dump slag and low-grade matte; converter smelting of FSF high-grade matte and SCF low-grade matte to produce converter matte and converter slag. Converter slag is co-treated with FSF slag in SCF, while converter matte is sent to JSC "Kola MMC" (Kola) for further processing. Bulk of iron fed with raw material is removed from the process as dump slag while non-ferrous (nickel, copper and cobalt) and precious metals are accumulated in the converter matte which contains 2,5-3,7 wt % of iron as well [4].

Literature data and smelting practices clearly demonstrate strong correlation

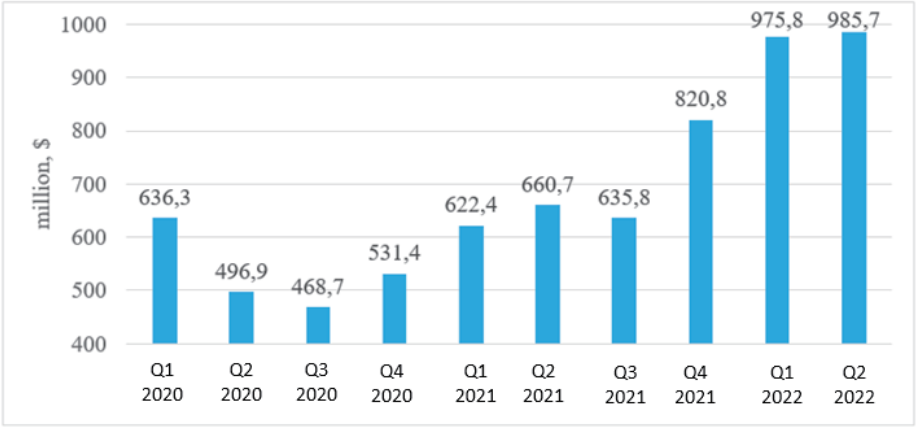



Figure 1 – Global cobalt market dynamics 2020-2022.

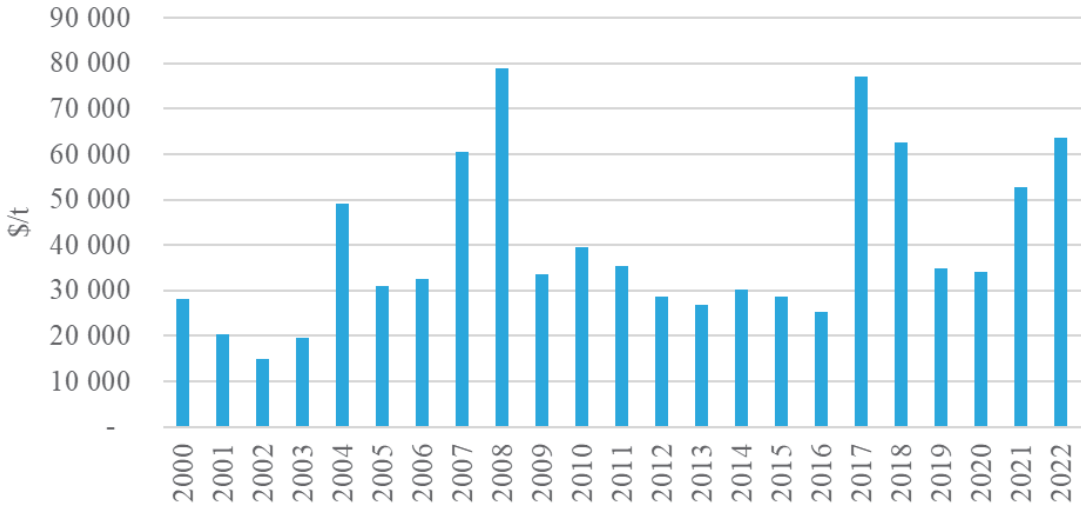



Figure 2 – Cobalt price trends 2000 - 2022.

between iron and cobalt behavior during pyrometallurgical processing of ore feed to produce converter matte [5, 6]. The operational practices of the NMP converter section illustrate this tendency (Figure 3). The chart is based on chemical analysis statistical data obtained since 2017 for 33 thousand smelts of converter matte.

As a result of high oxidation potential of converting about 50 rel.% of cobalt transfer to the converter slag.

The following methods can be used to increase cobalt recovery at matte converting section:

- To increase iron content of the converter matte to the highest possible level. Based on a defined relation ($y = 0{,}0941x + 0{,}8566$), it was determined at sufficient level of confidence ($R^2 = 0{,}9745$) that 0,5 wt % increase of iron content of converter matte brings 0,047 wt % of cobalt content therein. However, it is currently inapplicable because of limited iron removal capacity at a section of hydrometallurgical processing of nickel concentrate obtained from classification of the Kola converter matte.
- To reduce cobalt losses to converter slag (and subsequently to dump slag) by cleaning it with SCF matte in converters for depletion. It is commonly considered that converter slag depletion using SCF matte effectively reduces non-ferrous metal content, particularly, cobalt. Efficiency of converter slag depletion using SCF matte comes from reduced content of dissolved oxygen and high iron metallization (22-28 rel.% of metallized iron). The limited number of converters at NMP complicates application of this technique.
- To «coagulate» the slag formed at the second stage of converting ($2^{nd}$ stage converter slag) by excessive silica addition to remove dissolved oxygen and iron from the converter matte prior to tapping molten converter matte.

To study an option of slag coagulation, we started with the statistical data review and thermodynamic simulation of the process using FactSage software package. Laboratory tests preceded on-site pilot trials of the process.

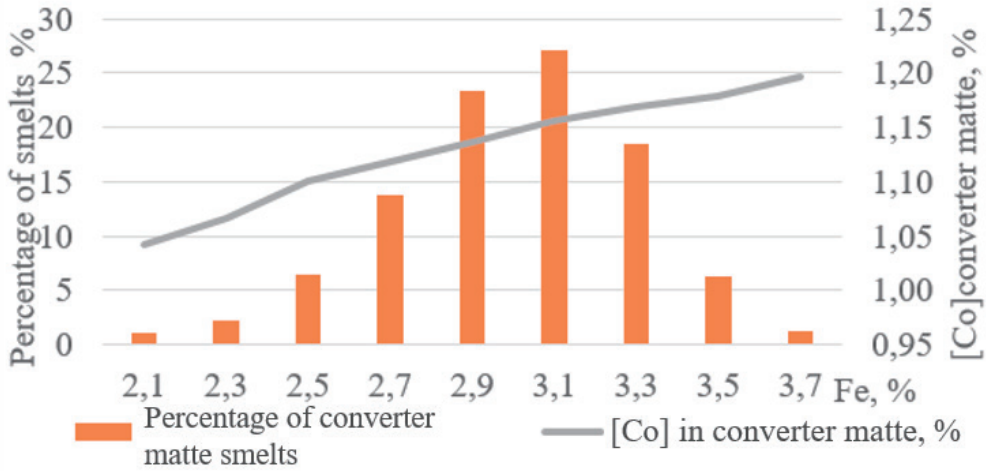



Figure 3 – Cobalt vs. iron content in the converter matte

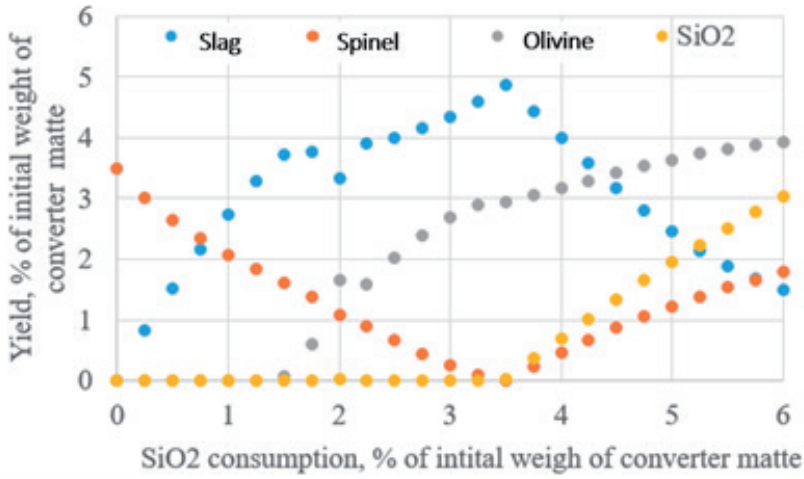



Figure 4 – Content of magnetite, fayalite and silica phases in a converter matte – silica mixture vs consumption $SiO_2$

Figure 3 shows that in most of the smelts the iron content was 2,9-3,1 wt %. Chemical assays of the converter matte provide its overall iron content without breakdown for iron contained in sulphide and magnetite, which can be as high as 1-3% in converter matte and 10-15 wt % on a surface slag-foam layer of cooled ingots. As it was already mentioned, magnetite can be removed from converter matte to slag during coagulation of the 2nd stage converter slag using silica flux. This process is similar to the 2nd stage converter slag "coagulation" with reverts additions but using coarse silica flux instead of reverts. Thus, some increase of iron in the converter matte will reduce cobalt losses while subsequent addition of silica flux will result in transfer of magnetite iron to slag and production of the converter matte with required iron content.

## Thermodynamic simulation

This section describes thermodynamic simulation of silica flux additions to the converter matte (interaction between converter matte and $SiO_2$).

Estimated equilibrium content of magnetite as a separate phase of converter

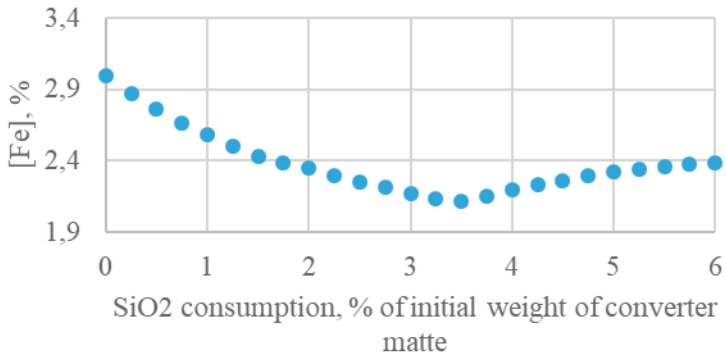



Figure 5 – Iron content of the converter matte vs silica flux (no extra blowing)

matte was approximately 0.7 wt % (FactSage model parameters for spinel). Then, $SiO_2$ was introduced into calculations and change in the mixture phase composition was monitored. Figure 4 shows a content of magnetite, fayalite and silica phases in matte-silica mixture vs. consumption of $SiO_2$.

It is obvious that as $SiO_2$ enters the system, spinel phase (magnetite) transforms into olivine (fayalite).

Given estimations were made for 0,7 wt % of magnetite in the converter matte, that corresponds to the oxygen content of the converter matte of approximately 0,19 wt %. As it was mentioned, the actual oxygen content in the converter matte can exceed 0,5 – 0,8 wt %, giving the forecasted decrease of iron content after addition of silica flux to converter matte over 25 rel. %.

Figure 5 shows iron content of the converter matte vs $SiO_2$ consumption.

Silica flux consumption required for «coagulation» of the converter slag was determined as follows:

The results of blowing of enriched matte (6 wt % Fe) to produce converter matte without flux additions at 1250 °C were assumed as the initial condition for calculation of «coagulation» process. Based on thermodynamic simulation results such system contains sulphide and spinel phases. A temperature of the system with $SiO_2$ flux additions was calculated based on ΔH=0. Figure 6 shows the calculation results.

The presented data indicate that in order to reduce the bath temperature to the process level adopted at NMP for matte tapping (1160-1240 °C), a converter needs a single load of silica flux in amount equal to 2.5-3.5% of the converter matte weight.

The calculation results were used for laboratory study.

## Laboratory study

The study was performed in vertical laboratory furnace equipped with a graphite heater (Figure 7). The installation allows for pyrometallurgical studies involving gas bubbling of the melt.

Prepared samples of feed and products of smelting were studied using instrumental analytical chemistry (inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy, ICP-AES), scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analysis (EMPA). Scanning electron microscope Tescan 5130MM with an INCA microanalysis system (Oxford Instruments, UK) based on an energy dispersive spectrometer was employed. A detailed description of the equipment and research methods is presented in [7-9].

At the first stage of testing series the possible levels of converter matte saturation with oxygen was studied for the purpose of

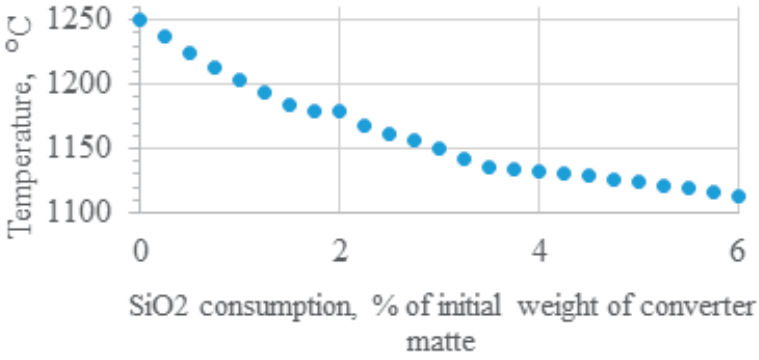



Figure 6 – Temperature of the system (melt inside a converter) vs silica flux consumption

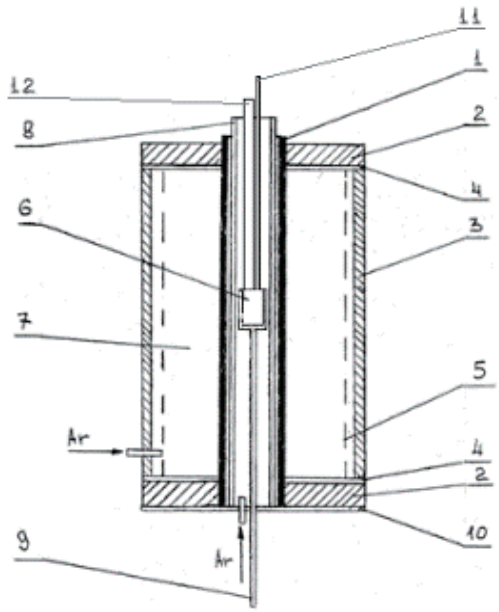



Figure 7 – Experimental setup
1 – graphite tube heater;
2 – copper water-cooled current conductors;
3 – water jacket;
4 – electrical insulators;
5 – heat shield;
6 – crucible with melt;
7 – heat insulator;
8 – ceramic ($Al_2O_3$) reactor;
9 – thermocouple envelope (thermocouple of the furnace automatic temperature control);
10 – bottom casing,
11 – Ar feeding tube;
12 – corundum tube (employed for calcine feeding)

simulation of high-grade matte obtained in a converter and not subjected to cooling with formation of oxide «coat». Saturation was performed by introducing synthetic hematite similar in composition to $Fe_2O_3$ to the converter matte melt. Crushed converter matte was loaded into a furnace preheated to 1300°C with addition of hematite in amount of 0 - 19,2 % of matte weight. The melt was hold for 10 minutes periodically stirred, and then the test specimens were unloaded and left for air-cooling. Samples of the converter matte homogeneous surface and «coat» deposited on the surface were prepared for SEM-EMPA analysis (Table 1, Tests No. 1, 2, 3, 3.2).

Next stage involved usage of the converter matte saturated with iron oxides (Test No.3). The silica sand was added during converter matte smelting aimed at removal of iron oxides from molten converter matte (Test No.3.2). After the converter matte was smelted and saturated with oxygen at 1300° C, a process temperature was reduced to 1150° C, then silica sand was introduced onto the melt, and the material was hold at the temperature during 15 minutes. At the same time short-term argon stirring of the melt was performed. After 15 minutes of holding, the crucible with the melt was removed from the furnace and air-cooled,

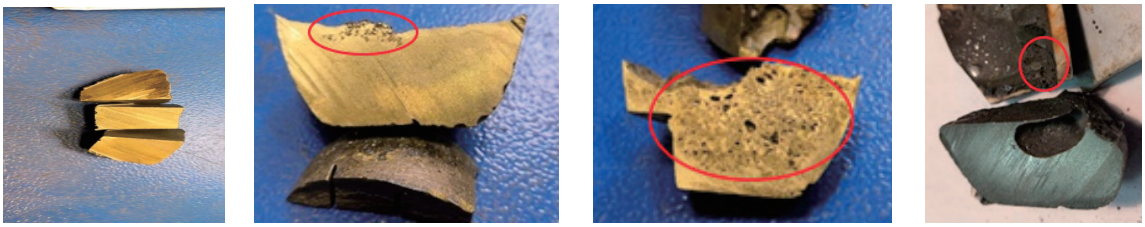
**Table 1 – Major components of converter matte, wt %**

| Test No. | Amount of additions, % of initial converter matte weight. | | Content, wt % | | | | | Content of "$Fe_2O_3$" components, % of converter matte weight | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | Ni | Cu | Co | Fe | S | Fe | O |
| 1 | 0 | 0 | 50,8 | 20,8 | 1,13 | 2,18 | 23,9 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 1,58 | 0 | 50,5 | 19,5 | 1,12 | 2,87 | 23,5 | 1,11 | 0,47 |
| 3 | 12,8 | 0 | 49,9 | 19,5 | 1,03 | 4,23 | 22,9 | 8,92 | 3,83 |
| 3.1 | 12,8 | 0 | 50,1 | 19,8 | 1,00 | 4,20 | 22,7 | 8,92 | 3,83 |
| 4.1 | 19,2 | 0 | 49,3 | 19,2 | 0,94 | 5,66 | 21,9 | 13,43 | 5,77 |
| 3.2* | 12,8 | 4,82 | 50,7 | 19,5 | 1,09 | 3,04 | 23,4 | 8,95 | 3,80 |

*$SiO_2$ introduced after converter matte saturation with iron oxide

**Table 2 – Sections of converter matte ingots**

Test 1 Test 2 Test 3 Test 3.2



the slag was separated from the converter matte and the products were studied.

Tests 3.1 and 4.1 were carried out in high crucibles to get clear understanding of ingot in-depth distribution of magnetite. A weight of converter matte obtained during these tests amounted to 40 grams. Other tests were conducted in wide crucibles, and the weight of produced converter matte was 100 grams.

Table 2 shows images of converter matte sections after cooling at a about 50 degree/min.

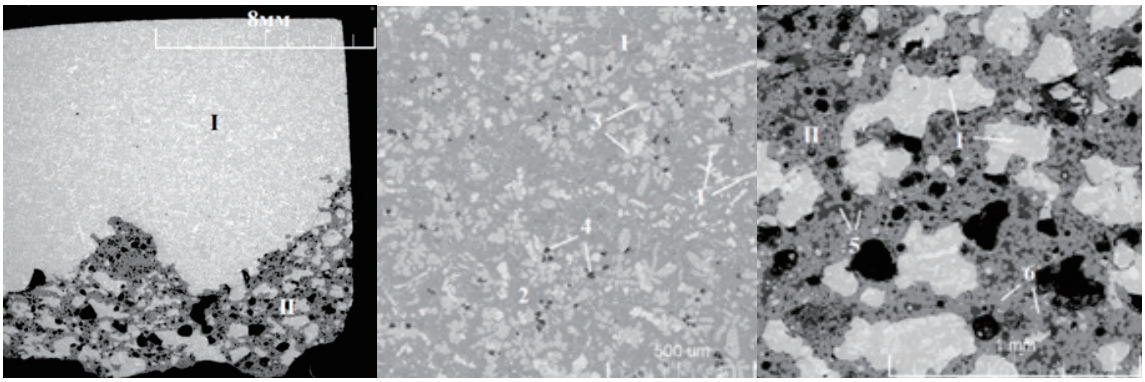
Investigation results indicated, that introduction of hematite («$Fe_2O_3$») into the molten converter matte, which transformed into magnetite under smelting conditions caused formation of slag-foam layer (highlighted in red) similar in structure to the layer that forms at surface of converter matte ingots. At the same time addition of «$Fe_2O_3$» in amount of 12,8% by weight of converter matte caused distribution of slag-foam layer over large portion of the ingot.

Silica additions promote removal of iron oxide into forming slag melt. Surface tension of converter matte melt increases

(contact angle between converter matte and crucible changes) and converter matte almost restores its initial low-iron composition (Table 1).

Based on EMPA analysis of samples 1, 2, 3 и 3.2 (Table 2), the composition of the samples obtained with $Fe_2O_3$ additions is highly heterogeneous with two clearly distinguished zones: sulphides (converter matte) and «oxidized coat». Typical image of two zones are presented in Figure 8.

Composition and structure of the main sulphide zone (Type 1) corresponds to typical converter matte. The main components are nickel sulphide (heazlewoodite solid solution), copper-based sulphide (chalcocite-bornite solid solution with typical hexagonal crystalline structure), Ni-




a b c

I – Type 1 zone (sulphides, converter matte),
II – Type II zone ("coat):, 1 –metallic phase, 2 – nickel sulphide, 3 – copper sulphide, 4 – converter matte oxide phase (magnetite), 5 – silicate component of the «coat», 6 – magnetite component of the "coat",
Figure 8 – Sample No.2: general view (a) and structure (c)

**Table 3 – Average composition of the sulphide zones**

| Composition | Component | Content, wt % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | S | Fe | Co | Ni | Cu | O |
| Blank sample (No.1, 2) | Average composition | 23,1 | 2,1 | 1,1 | 51,9 | 21,1 | 1 |
| | Magnetite | 0,1 | 64,2 | 1,6 | 6,2 | 0,6 | 27 |
| 12,8 $Fe_2O_3$ (Test 3) | Average composition | 22,5 | 3,3 | 1,0 | 50,3 | 21,8 | 1-2 |
| | Magnetite | 0,2 | 66,9 | 1,0 | 4,1 | 0,6 | 27 |
| 12,8 $Fe_2O_3$ 4,8% $SiO_2$ (Test 3.2) | Average composition | 22,2 | 3,7 | 0,9 | 51,0 | 21,0 | 1-2 |
| | Magnetite | 0,7 | 66,5 | 1,1 | 5,1 | 1,0 | 25 |

**Table 4 – Average «coat» composition**

| Composition | Component | Content, wt % | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Na | Mg | Al | Si | S | Ca | Fe | Co | Ni | Cu | O |
| 12,8 $Fe_2O_3$ (Test 3) | Average composition | 0,1 | - | - | 0,2 | 3,9 | 0,3 | 56,5 | - | 13,4 | 3,6 | 22 |
| | Magnetite | - | - | 0,1 | - | 0,1 | - | 66,8 | 1,3 | 4,5 | 0,1 | 27 |

based metallic phase. Traces of nickel-iron sulphides and micron phases of metallic copper are also presented. Volume fraction of magnetite, which accumulates the major oxygen content of the converter matte, amounts to approximately 1-1,5 vol. %. Overall oxygen content of the converter matte is about 1-2 wt %. Table 3 provides average composition of the converter matte.

«Oxidized coat» zone (Type II) with highly heterogeneous composition and structure differs from main sulphide zone of converter matte. Table 4 shows its approximate average composition. Major components are magnetite granules, silicate components with variating composition, and converter matte inclusions both in form of multiphase zones and as separate structural components.

## Conclusion

Based on laboratory study, a process of coagulation of the 2nd stage converter slag with silica flux additions prior to converter matte tapping proved its efficiency in reducing the iron content of converter matte by approximately 1 wt %. Therefore, the target converter matte can be «underblown» to keep cobalt inside of converter matte. The iron excess and required iron content are achieved by additions of silica flux to converter matte.

Such converter matte low in metal oxides and, thus, with reduced oxide layer, will facilitate downstream floatation separation.

Based on the study results it is recommended to conduct on-site pilot testing of silica flux additions during Cu-Ni converter matte cooling at Nadezhda Metallurgical Plant.

## References


1 https://www.metalresearch.ru/cobalt_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720 Cobalt market 2022 (metalresearch.ru)
2 www.lme.com
3 Cobalt institute fact sheet 2023 (cobaltinstitute.org)
4 Tsemekhman L.Sh., Fomichev V.B., Ertseva L.N., Kaitmazov N.G., Kozyrev S.M., Maksimov V.I., Shneerson Ya.M., Dyachenko V.T. Atlas of mineral raw materials, process products and marketable products of the Polar Division of OJSC "MMC "Norilsk Nickel". - M.: Ore and Metals Publishing, 2010. – p. 336.
5 Reznik I.D., Sobol S.I., Khudyakov V.M. Cobalt. Vol. 1: Historical essays. Cobalt mineral sources. Cobalt pyrometallurgy. – M.: Mashinostrioenie, 1995.
6 Brovkin V.G., Piotrovsky V.K. Processing of liquid converter slags. Moscow. Metallurgia, 1978, p. 104.
7 Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Ulyaninkov A.G. Scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis: examples of practical application. – M.: Technosfera, 2009, p. 208.
8 Savinova Yu.A., Rumyantsev D.V., Mishina O.Yu., Bannikova S.A., Somov P.A. Study of material composition and morphology of fine metallurgical dusts by focused ion beam scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis. XXVIII Russian Conference on Electron Microscopy, September 5-10, 2020, Chernogolovka. Book of abstracts, 2020.
9 Savinova Yu.A. Process development for treatment of sulfide ore concentrates of non-ferrous metals by oxidative roasting in fluidized-bed furnace. Ph.D. thesis in Engineering Science 05.16.02 / Savinova Yulia Aleksandrovna. Saint Petersburg, 2018, p.155.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.318-327

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МЕДИ

***Павликов А.Ю.*[1], *Сайкова С.В.*[1,2], *Немкова Д.И.* [1], *Карпов Д.В.*[1,2]**
[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН

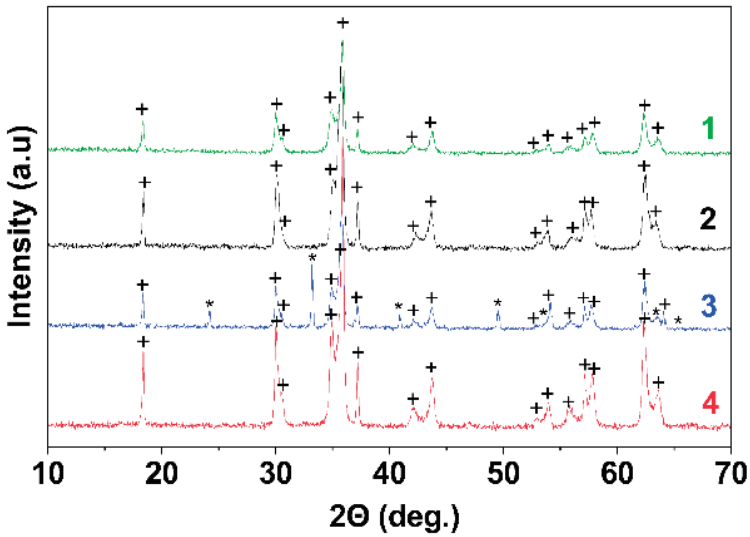
Шпинельные ферриты являются востребованными магнитными материалами. Так, например, наночастицы феррита меди нашли свое применение в биомедицине (доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитное разделение клеток, выделение ДНК, а также в различных технологических применениях (накопители энергии, магнитные носители информации, спинтронные и электромагнитные устройства) [1-3].

В настоящей работе для получения наноразмерных порошков феррита меди предложен реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение, которое, как показано нами ранее [4], проводят в стационарных легко контролируемых условиях. С целью контроля размера и стабилизации получаемых частиц прекурсора на стадии осаждения нами были оптимизированы условия анионнообменного осаждения и использованы стабилизаторы – полисахариды с различной молекулярной массой и строением цепи (декстран-40, декстран-70 и инулин).

Важным фактором, определяющим применение материалов, содержащих феррит меди, является его структура. Особенность $CuFe_2O_4$ заключается в искажении при обычных условиях кубической решетки объемного материала с образованием тетрагональной фазы (t-CuFe2O4, пространственная группа I41/amd), стабильной при комнатной температуре. В данной работе для синтеза нанопорошков феррита меди предлагается метод анионообменного осаждения [3], который обеспечивает получение однородного продукта, не содержащего примесей и не нуждающегося в многократных операциях промывки и очистки [4].

Процесс основан на ионном обмене между анионами исходных солей и OH-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды металлов.

Ранее нами [2, 5] были получены порошки $CuFe_2O_4$ с частицами размером 100–200 нм. С целью уменьшения размеров частиц в данной работе использованы растворы полисахаридов (декстран и инулин), отличающихся молекулярной массой, которые стабилизируют систему и предотвращают агломерацию частиц. Установлено, что при использовании любого типа полисахарида основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита и раствора незначительно.




+ - $CuFe_2O_4$; * - $Fe_2O_3$; ● - CuO

Рисунок 1 – Рентгенограммы частиц $CuFe_2O_4$
(1 - с декстраном-40, 2 - с инулином, 3 - с декстраном-70, 4 - без полисахаридов)

По данным рентгенофазового анализа (РФА) продукты, полученные с использованием декстрана-40, инулина и без полисахаридов, после прокаливания, представляют собой чистые фазы ферритов (рисунок 1).

Адсорбция полисахаридов на поверхности частиц продуктов подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 2). Интенсивность наблюдаемых п.п. 2853-2923 $см^{-1}$ в ИК-спектрах прекурсоров, относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям $CH_2$ - групп, источником которых являются полисахариды, максимальна в случае декстрана-40. По данным комплексного термического анализа, РФА и ИК-спектроскопии (рисунок 2, кривая 5), адсорбированные полисахариды полностью разлагаются в ходе обжига

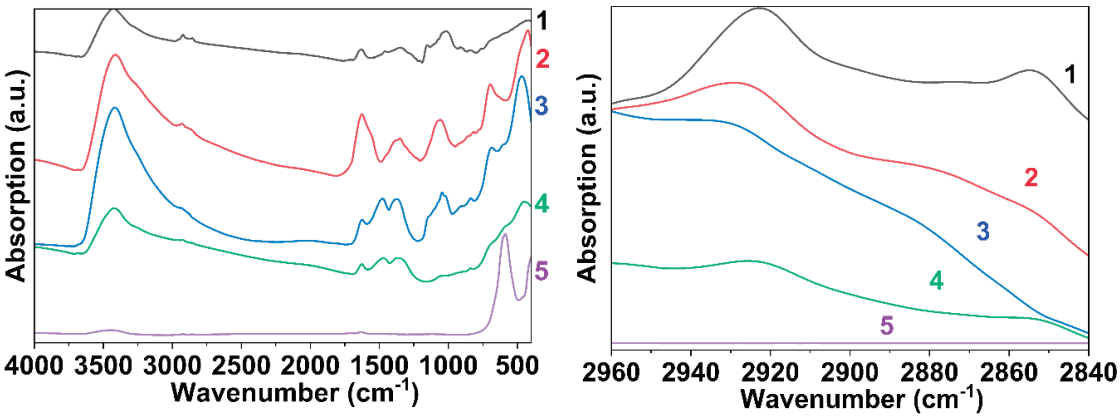



Рисунок 2 – ИК-спектры прекурсоров и образцов после прокаливания

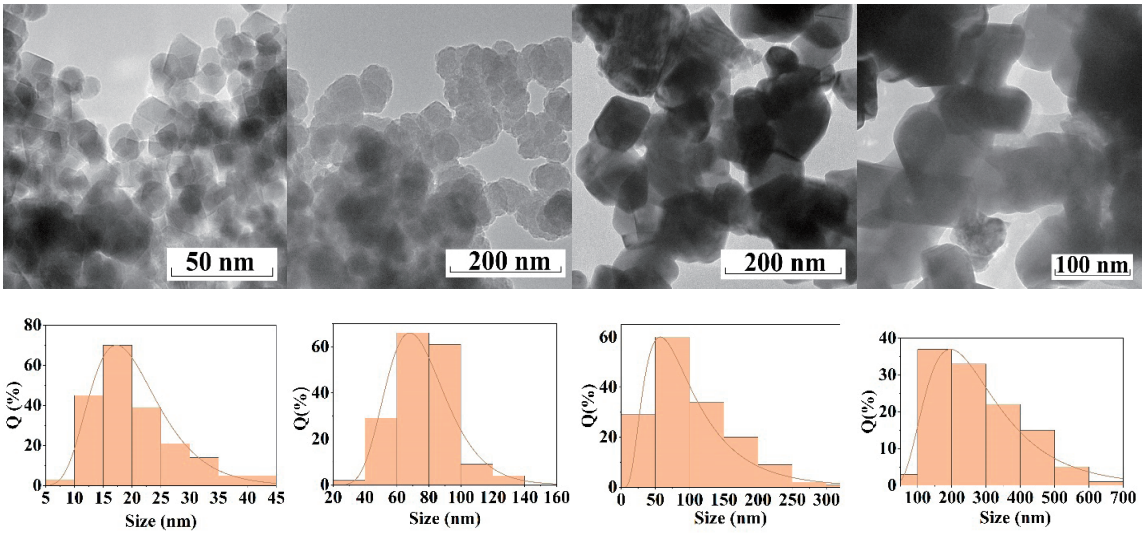



Рисунок 3 – Микрофотографии и диаграммы распредления по размерам частиц CuFe2O4 (1 – с декстраном-40, 2 – с инулином, 3 – с декстраном-70, 4 – без полисахаридов)

продуктов осаждения при температуре выше 300 °С. На ИК-спектре продуктов термообработки при 800°С наблюдаются только п.п. 587-590 $см^{-1}$, характерные для структуры феррита меди.

Однако размер частиц зависит от молярной массы полисахарида. Таким образом, молярной масса полисахарида оказывает заметное влияние на рост и агломерацию частиц прекурсоров феррита меди. Можно предположить, что при использовании инулина стабилизация наночастиц не эффективна вследствие его низкой молекулярной массы, а в случае декстрана-70 процесс анионообменного осаждения осложнен более высокой вязкостью использованных растворов, что, к тому же, приводит к флокуляции частиц. Регулируя тип и молярную массу полисахаридных добавок, можно изменять размер продукта. Таким образом, согласно данным ПЭМ (рисунок 3), использование декстрана со средней молярной массой ~40 000 г/моль приводило к образованию наночастиц феррита меди размером 14±3 нм; в присутствии декстрана-70 были получены частицы размером 87±24 нм; частицы размером 63 ± 14 нм были синтезированы с использованием инулина; и частицы размером 134 нм были получены без каких-либо полисахаридов.

Согласно полученным нами результатам, при прокаливании продуктов анионообменного осаждения при 900 °С в течение 1 ч формируется смесь двух модификаций феррита меди: кубической (c-$CuFe_2O_4$) и тетрагональной (t-$CuFe_2O_4$). Более подробно влияние температуры на формирование структуры феррита меди изучали методом высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 4 представлены фрагмент рентгенограммы образцов в температурном интервале 400-900 °С в интервале углов (33–37° 2θ), соответствующих основному рефлексу кубической шпинели $CuFe_2O_4$. Образцы демонстрируют

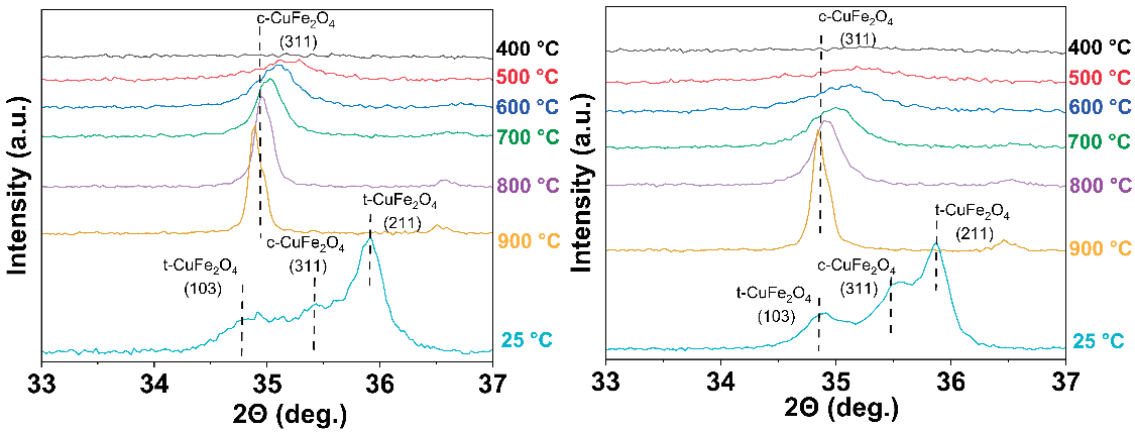



Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов в температурном интервале 400-900°C в угловом интервале, соответствующему основному рефлексу кубической шпинели CuFe2O4 ; а) без использования полисахаридов б) с использованием декстрана-40

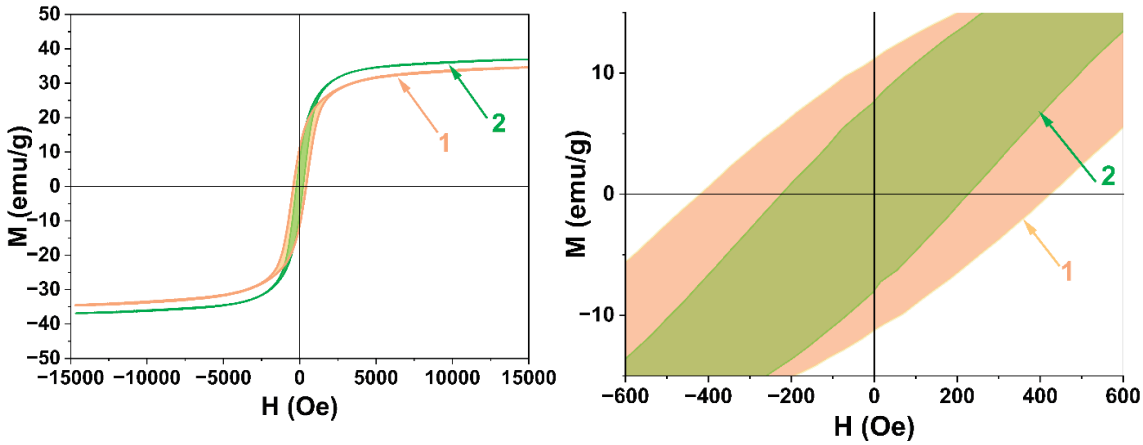



Рисунок 5 – Петли магнитного гистерезиса для наночастиц $CuFe_2O_4$
(1 – без полисахаридов, 2 – с декстраном-40)

низкую степень кристалличности до 500-600 °C и формирование кубической структуры при дальнейшем повышении температуры. Однако кристаллизация образца, полученного с использованием декстрана-40, происходит при более высокой температуре, что вероятно связано с дополнительным «разрыхлением» структуры выделяющимися при разложении полисахаридов газами. При температуре 900 °C в обоих образцах представлена только кубическая фаза феррита меди.

На рисунке 5 представлена зависимость намагниченности нанопорошков $CuFe_2O_4$, полученных в присутствии декстрана-40 и без полисахаридов, от величины приложенного магнитного поля, измеренная при температуре T= 298 K.

Наблюдаемое значение намагниченности насыщения (Ms) образца 2 немного выше, чем у образца 1, из-за

большего количества кубической фазы. Оба образца демонстрируют типичное ферромагнитное поведение. Поскольку магнитные моменты ионов меди (II) и железа (III) сильно различаются, магнитные свойства CuFe2O4 сильно зависят от распределения катионов в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях. Значения Ms для образцов 1 и 2 близки друг к другу и значительно ниже, чем объемное значение t-$CuFe_2O_4$. Известно, что величина $M_S$ уменьшается с уменьшением размера кристаллита. Поскольку размер частиц образца 2 намного меньше (14 ± 3 нм), чем у образца 1 (134 ± 23 нм), его намагниченность насыщения должна быть значительно ниже. Однако по мере уменьшения размера частиц соотношение c-$CuFe_2O_4$/t-$CuFe_2O_4$ увеличивается, что приводит к увеличению суммарного значения намагниченности насыщения. Таким образом, размерный эффект и катионный разупорядочивающий эффект действуют в противоположных направлениях, что приводит к относительно сходным значениям Ms для обоих образцов. Значения коэрцитивной силы (Hc) образцов существенно различаются. Коэрцитивная сила магнитных наноматериалов очень чувствительна к изменениям размера и уменьшается до нуля с уменьшением размера частицы, когда магнитное многодоменное состояние меняется на однодоменное и частица переходит в суперпарамагнитный режим. Переход от ферромагнитного состояния к суперпарамагнитному в наночастицах $CuFe_2O_4$ обусловлен не только размерным эффектом. Коэрцитивная сила возрастает при структурном преобразовании c-$CuFe_2O_4$→t-$CuFe_2O_4$ из-за большой анизотропии, возникающей в результате тетраэдрического искажения.

Таким образом, магнитные свойства наночастиц феррита меди зависят от их структурных характеристик и могут быть настроены путем изменения параметров реакции (молярного соотношения реагентов, используемых в реакции, температуры и времени процесса термообработки, скорости охлаждения и т.д.).

## Список литературы


1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 371. P. 43–48.
2 Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 2. С. 137–144.
3 Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. Журнал прикладной химии. 2002.Т. 75, № 11. С. 1823–1825.
4 Белов К.П., Зайцева М.А. Успехи физических наук. 1958. Т. 66, № 1. С. 141–144.
5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Glass and Ceramics. 2016. № 3. P. 107–110.

# THE STUDIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER FERRITE NANOPARTICLES

*Pavlikov A.Y.*[1], *Saikova S.V.*[1,2], *Nemkova D.I.*[1], *Karpov D.V.*[1,2]
[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

Due to their high electrical resistivity and excellent magnetic properties, spinel ferrites are excellent candidates for modern technological applications. Copper ferrite nanoparticles (NPs) are used in biomedicine (drug delivery, magnetic resonance imaging, magnetic cell separation, and DNA extraction). They also have various technological applications such as energy storage devices, magnetic storage media, and spintronic and electromagnetic devices) [1-3].

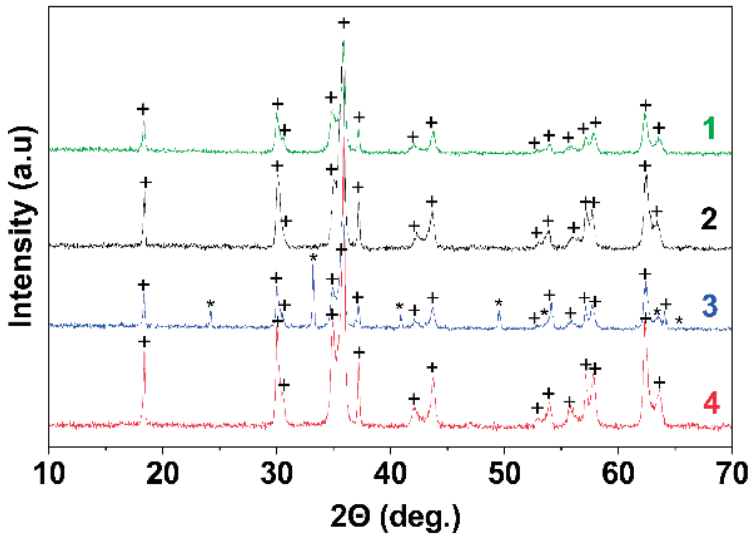
In this paper, we present a new approach to the production of nano-sized powders of copper ferrite anion-exchange resin precipitation. This technique involves anion exchange between the resin in OH form and the solution and precipitation of hydroxides from the solution. Precipitation takes place at room temperature and ambient pressure under stable conditions at a constant pH and can be easily controlled. The particles obtained are homogeneous in composition, size, and morphology. The particles are also free of impurities and therefore do not require repeated washing and cleaning processes [4]. This technique eliminates the need for expensive equipment, provides high product yields and ensures low costs and time and energy savings. Polysaccharides with different molar masses and chain structures (dextran-40, dextran-70, and inulin) were used to tune the growth and size of the particles and to optimize the stability of the NPs.

An important factor determining the use of materials containing copper ferrite is its structure. The peculiarity of $CuFe_2O_4$ is the distortion under normal conditions of the cubic lattice of a bulk material with the formation of a tetragonal phase (t-$CuFe_2O_4$, spatial group I41/amd), stable at room temperature. In this paper, an anion exchange deposition method is proposed for the synthesis of copper ferrite nanopowders [3], which provides a homogeneous product that does not contain impurities and does not require repeated washing and cleaning operations [4].

The process is based on ion exchange between the anions of the initial salts and the OH groups of the anion exchange resin. It proceeds in a heterogeneous anionite-solution system, where a new phase is formed at the phase interface – a precipitate consisting of jointly deposited metal hydroxides.

Previously, we [2, 5] obtained powders with $CuFe_2O_4$ with particles of 100-200 nm in size. In order to reduce the particle size, solutions of polysaccharides (dextran and inulin), differing in molecular weight, were used in this work, which stabilize the system and prevent agglomeration of particles. It has been established that when using any type of polysaccharide, the bulk of metals precipitates as a separate precipitate phase, and the number of cations in the anionite and solution phase is insignificant.

According to X-ray phase analysis (XRD), the products obtained using dextran-40, inulin and without polysaccharides, after calcination, are pure phases of ferrites (Figure 1).




+ - $CuFe_2O_4$; * - $Fe_2O_3$; ● - CuO

Figure 1 – X-ray diffraction patterns of CuFe2O4 powders annealed at 800 °C: 1—sample obtained without polysaccharides, 2—obtained with dextran-40, 3—obtained with dextran-70, 4—obtained with inulin

The adsorption of polysaccharides on the as-prepared samples was confirmed by IR spectroscopy (Figure 2). The absorption bands at 2853 and 2923 $cm^{-1}$ refer to the symmetric and asymmetric vibration of the $CH_2$ - groups of the polysaccharides. The bands have different intensities which can be attributed to the amount of polysaccharide adsorbed on the nanoparticles. The highest adsorption is observed for the sample obtained with dextran-40 (Figure 2, curve 1). In the case of the sample obtained with dextran-70, the content of the organic phase on the surface of the particles is minimal (Figure 2, curve 3). The adsorbed polysaccharides are completely removed during annealing of the products at temperatures above 300 °C. The IR spectrum of the powder with dextran-40 additive calcined at 800 °C for

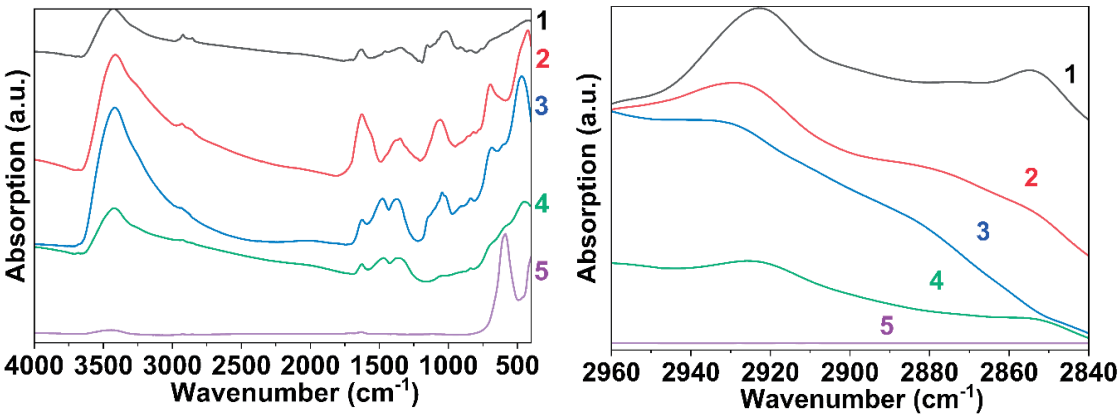



Figure 2 – FTIR spectra in the spectral regions of 4000–500 $cm^{-1}$ (a) and 2960–2840 $cm^{-1}$ (b) of the as-prepared samples obtained using dextran-40 (1), inulin (2), dextran-70 (3), and without polysaccharides (4) and of sample with dextran-40 additive calcined at 800 °C (5).

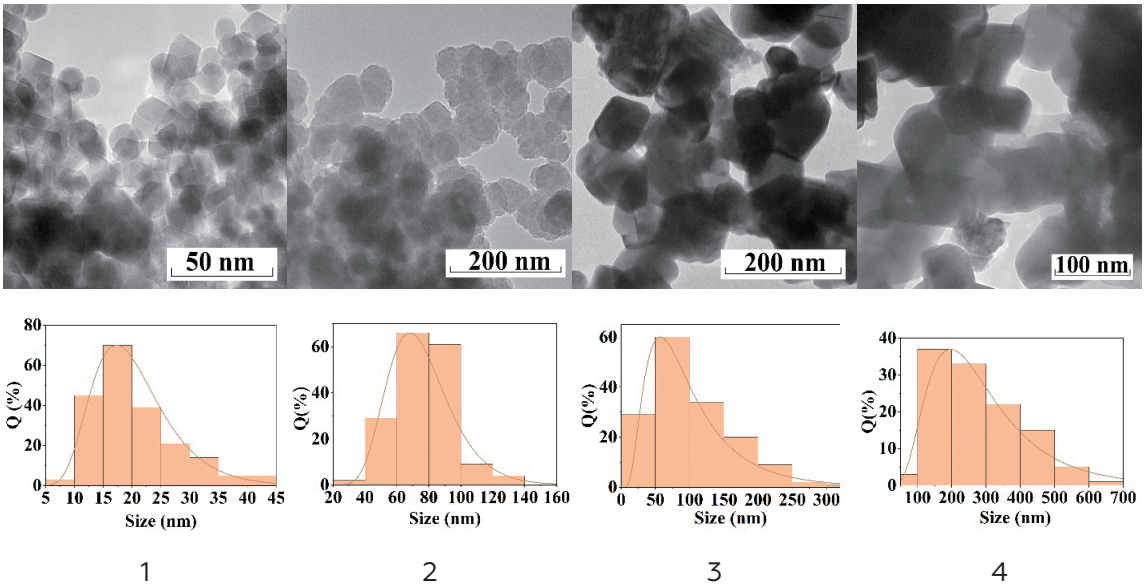



Figure 3 – TEM images and the particle size distribution diagram for the samples of $CuFe_2O_4$ calcined at 800 °C: (a,b) obtained with dextran-40; (c,d) obtained with inulin; (e,f) obtained with dextran-70; and (g,h) obtained without polysaccharides.

3 h consists of only one vibration band at 590 $cm^{-1}$ corresponding to the Fe-O stretching of the ferrite structure (Figure 2, line 5).

The polysaccharides influence the growth process of the copper ferrite particles. By adjusting the type and molar mass of the polysaccharide additives, we can modify the size of the product. Thus, according to the TEM data (Figure 3), the use of dextran with an average molar mass of ~40,000 g/mol led to the formation of copper ferrite nanoparticles with a size of 14 ± 3 nm; in the presence of dextran-70, particles of 87 ± 24 nm were obtained; particles of 63 ± 14 nm were synthesized with inulin; and particles of 134 nm were produced without any polysaccharides.

A detailed study of the evolution of the crystal structure of copper ferrite as a function of temperature was carried out using high-temperature X-ray diffraction. The in situ experiments were carried out on an X'Pert PRO diffractometer (PANalytical) equipped with an HTK1200N high-temperature chamber (Anton Paar). Two samples without polysaccharides and with dextran-40 (1 and were analyzed. Heating was carried out from 25 °C to 900 °C at a rate of 50 °C/min. X-ray patterns were recorded every 100 °C. After 10 min of exposure at 900 °C, the sample was cooled to 25 °C. Figure 7 shows fragments of X-ray powder patterns in the angular range of 33–37° 2θ, corresponding to the reflection (311) of c-$CuFe_2O_4$ with the maximum intensity, in the temperature interval of 400–900 °C. The samples show similar behavior when heated. X-ray amorphous powder patterns are observed up to 500 °C (Figure 4). The cubic phase starts to form at 500 °C and is fully formed at 800 °C. The intensity of the main reflection (311) of c-$CuFe_2O_4$ increases with temperature. Sample 2, prepared with dextran-40, crystallizes at a lower temperature. At 900 °C, both samples contain only the cubic phase of copper ferrite. Part of the cubic copper ferrite changes to a tetragonal modification

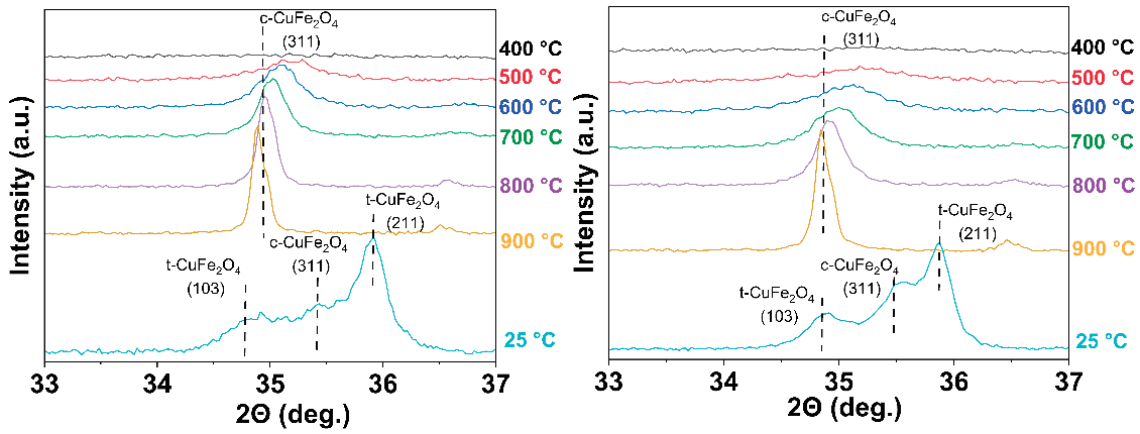



Figure 4 – Magnified region of the X-ray diffraction pattern of the as-prepared samples 1 and 2 (a) obtained without polysaccharides; (b) obtained with dextran-40) in the temperature range of 400–900 °C with the angular spacing corresponding to the main reflection (311) of the cubic CuFe2O4.

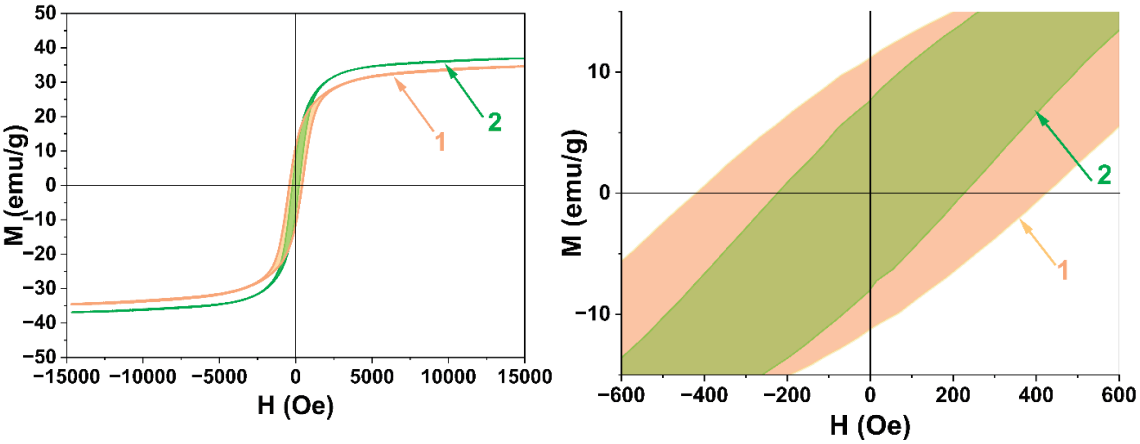



Figure 5 – The magnetization curves (a) and their partial enlarged detail (b) measured in magnetic field H = ±15 kOe at 298 K: 1—without the use of polysaccharides and 2—using dextran-40.

upon cooling. Approximately 47% of the cubic phase remains in each sample. The results indicate that neither the addition of the polysaccharide nor the particle size significantly affect the stability of the cubic copper ferrite modification.

Figure 5 shows the dependence of the magnetization of the $CuFe_2O_4$ nanoparticles obtained without polysaccharides and with dextran-40 on the applied magnetic field measured at 298 K. The values of the saturation magnetization (Ms) were estimated in magnetic field H = ±15 kOe. The specific residual magnetizations (Mr) were determined from the intersection of the falling part of the magnetization curve with the Y axis. The values of the coercivity (Hc) of the nanoparticles were determined by measuring the hysteresis loop width.

The observed saturation magnetization (Ms) value of sample 2 is slightly higher than that of sample 1 due to the larger

amount of the cubic phase. Both samples show typical ferrimagnetic behavior. Since the magnetic moments of copper (II) ions and iron (III) ions are very different, the magnetic properties of $CuFe_2O_4$ depend strongly on the distribution of cations in octahedral and tetrahedral positions.

The observed Ms values of samples 1 and 2 are close to each other and significantly lower than the bulk value of t-$CuFe_2O_4$ (74.1 emu/g). It is known that the value of MS decreases with decreasing crystallite size. Such behavior of the nanocrystalline samples could be related to the large surface area of the nanoparticles leading to significant adsorption of impurity atoms on the surface and structural disorder of the surface atoms. As the particle size of sample 2 is much smaller (14 ± 3 nm) than that of sample 1 (134 ± 23), its saturation magnetization should be significantly lower. However, as the particle size decreases, the c-$CuFe_2O_4$/t-$CuFe_2O_4$ ratio increases, leading to an increase in the net saturation magnetization value. Thus, the size effect and the cationic disordering effect act in opposite directions, resulting in relatively similar Ms values for both samples.

In contrast, the coercivity values (Hc) of the samples differ significantly. The coercivity of magnetic nanomaterials is very sensitive to size variations and decreases to zero with decreasing particle size when the magnetic multidomain state changes to a single-domain state and the particle enters the superparamagnetic regime. The ferromagnetic-to-superparamagnetic transition in $CuFe_2O_4$ nanoparticles is not only due to the size effect. The coercivity increases with the structural transformation c-$CuFe_2O_4$→t-$CuFe_2O_4$ due to the large anisotropy resulting from the tetrahedral distortion.

Thus, the magnetic properties of the copper ferrite nanoparticles depend on their structural characteristics and can be tuned by varying the reaction parameters (the molar ratio of the reactants used in the reaction, the temperature and time of the heat treatment process, the cooling rate, etc.)

## References


1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 371. P. 43–48.
2 Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Saikova S.V. Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya». 2017. T. 7, № 2. C. 137–144.
3 Saikova S.V,, Panteleeva M.V., Nikolayeva R.B. Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75, № 11. P. 1823 – 1825.
4 Belov K.P., Zaitseva M. A. Advances in Physical Sciences. 1958. V. 66, № 1. P. 141–144.
5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Glass and Ceramics. 2016. № 3. P. 107–110.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.328-338

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ ФАЙНШТЕЙНА

***Титова А.Н.*[1], *Косицкая Т.Ю.*[1]**
[1]ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
titova-an@gidrometall.ru

## Введение

Магнитная фракция является одной из составляющих файнштейнов, образующихся при пирометаллургической переработке сульфидного медно-никелевого сырья. Данный промпродукт формируется из расплава при его охлаждении/затвердевании и коллектирует в себе до 90 % благородных металлов, среди которых первостепенное значение имеют металлы платиновой группы (МПГ). Относительно высокое содержание драгоценных металлов делает особенно актуальным поиск путей снижения потерь этих металлов, а также уменьшение объемов незавершенного производства. Одним из таких направлений является вывод из пирометаллургического передела магнитной фракции (МФ) файнштейна и переработка её в отдельном гидрометаллургическом цикле.

Специалистами НИЦ «Гидрометаллургия» была предложена технология переработки МФ, состоящая из двух основных операций. В результате образуется конечный продукт – концентрат, содержащий 20–30 % суммы благородных металлов, пригодный для последующего аффинажа. Предложенная технология предусматривает проведение процесса в мягких условиях и использование стандартного оборудования. Она реализуется в сульфатных растворах и не требует применения дорогих или дефицитных реагентов.

## Исходные материалы

Для проведения исследований была использована проба магнитной фракции файнштейна, химический состав и физические свойства которой приведены в таблицах Исследуемая проба отличается невысоким содержанием меди и весьма высокой концентрацией серы – 15 %. Это означает, что для данного промпродукта характерно низкое содержание металлических компонентов и относительно высокое – сульфидов. Последнее обстоятельство обуславливает определённую упорность данного материала к выщелачиванию в атмосферных условиях. Обычно концентрация серы в МФ не превышает 10 %. и Таблица 2 соответственно.

Исследуемая проба отличается невысоким содержанием меди и весьма высокой концентрацией серы – 15 %. Это означает, что для данного промпродукта характерно низкое содержание металлических компонентов и относительно высокое – сульфидов. Последнее обстоятельство обуславливает определённую упорность данного материала к выщелачиванию в атмосферных условиях. Обычно концентрация серы в МФ не превышает 10 %.

**Таблица 1 – Результаты химического анализа магнитной фракции**

| Компонент | Ед. измерения | Содержание |
|---|---|---|
| Ni | % | 60,2 |
| Cu | % | 12,2 |
| Co | % | 1,96 |
| Fe | % | 9,46 |
| S | % | 15,0 |
| Pt | г/т | 190 |
| Pd | г/т | 876 |
| Rh | г/т | 22,6 |
| Ru | г/т | 6,01 |
| Ir | г/т | 2,79 |
| Au | г/т | 23,1 |
| Ag | г/т | 100 |
| Os | г/т | 0,8 |
| Σ БМ | % | 0,122 |

**Таблица 2 – Физические свойства и гранулометрический состав магнитной фракции**

| D (г/см³) | W (%) | P(45) (%) | P(71) (%) |
|---|---|---|---|
| 5,75 | 7,44 | 53,2 | 31,0 |

Примечание: D – плотность (г/см³);
W – влажность (%);
P(N) – содержание класса частиц N мкм (%)

В сульфидной части МФ присутствуют аналоги природных материалов: хизлевудит, халькозин-борнит, кобальт-пентландит.

Идентификация форм нахождения платиновых металлов затруднена малым их содержанием в исходной МФ. Определённая информация получена только для платины и в меньшей мере для палладия. Установлено, что оба металла присутствуют, главным образом, в металлической фазе.

## Атмосферное окислительное выщелачивание магнитной фракции

Было исследовано влияние исходной крупности на основные показатели процесса. В качестве базовых параметров на первом этапе были приняты: исходная кислотность 150 г/дм³ продолжительность 6 часов. Во всех сериях опытов постоянными были: Ж:Т = 7; температура 85 °С; расход кислорода 3 дм³/мин; содержание в исходном растворе (г/дм³): Ni – 15; Cu – 15. Одна из навесок была предварительно измельчена в планетарной мельнице в течение 5 мин; другую навеску обрабатывали без измельчения. Содержание класса + 71 мкм составило 31 % в навеске без измельчения и 14,8 % – после измельчения. Результаты опытов показали, что доизмельчение магнитной фракции не оказывает существенного влияния на показатели процесса атмосферного выщелачивания.

Исследование влияния кислотности пульпы на показатели атмосферного выщелачивания осуществляли при начальной концентрации $H_2SO_4$: 150 и 180 г/дм³. По данным [1] скорость перехода никеля из МФ в раствор не зависит от начальной концентрации $H_2SO_4$. Однако для достижения приемлемой степени растворения цветных металлов и железа начальная концентрация серной кислоты должна быть не менее 150 г/дм³ (для отношения Ж:Т = 7). Увеличение исходной кислотности до 180 г/дм³ отразилось прежде всего на конечной концентрации серной кислоты в растворе: она возросла в 2,5 раза. При этом выход кека уменьшился на 4 %. Последнее объясняется существенным увеличением степени разложения медных минералов: извлечение меди в раствор увеличилось с 60 до 95 %. В составе кека также при-

сутствует элементарная медь, что следует признать нежелательным явлением, поскольку это негативно сказывается на последующей операции – автоклавном окислении остатка атмосферного процесса. На поведение никеля, железа, платины, палладия кислотность практически не оказывает влияния, извлечение компонентов находится на уровне 75, 90, 0,1 и 0,1 % соответственно. Что касается металлов-спутников платины (МСП), то просматривается некоторая тенденция снижения перехода в раствор Rh (с 13 до 9 %), Ru (с 41 до 38 %) и Ir (с 7 до 3 %) при увеличении исходной кислотности, но по совокупности показателей с различной кислотностью при атмосферном выщелачивании предпочтение следует отдавать процессу с относительно низкой концентрацией $H_2SO_4$ (150 г/дм$^3$), соответствующей расходу кислоты около 1 т/т МФ.

Для оценки продолжительности процесса была проведена серия опытов, где длительность атмосферной стадии изменяли в диапазоне от 0,7 до 12 часов. Во всех экспериментах содержание Pt, Pd и Au было весьма мало и соответствовало их извлечению в раствор менее 0,1 %. Поэтому при обсуждении результатов данной серии из платиноидов рассматривается только поведение МСП: Rh, Ru и Ir.

Согласно рисунку Рисунок 1 – Результаты экспериментов по определению необходимой продолжительности процесса атмосферного выщелачивания МФ, основные превращения при атмосферном процессе происходят в первые 2–4 часа. За 4 часа масса твёрдого сокращается в ~ 2,5 раза. Никель переходит в раствор на 65–70 %, железо – на 85 %. Поведение меди отличается от остальных металлов. В течение первого часа она в раствор не переходит. Более того, в этот период наблюдается практически полное осаждение меди из исходного раствора. Вероятно, это вызвано её цементацией металлической фазой магнитной фракции. Кроме того, осаждение меди в виде сульфида из раствора происходит за счёт её реакции с сероводородом, выделяющимся при взаимодействии наиболее активных сульфидов железа с серной кислотой. В течение первых 40 мин МСП в раствор почти не переходят. По истечении 2 часов родий растворяется на 11 %, рутений на 46 % иридий на 6,5 %. В дальнейшем при увеличении времени атмосферного выщелачивания вплоть до 12 часов эти показатели существенно не изменяются.

Снижение продолжительности атмосферного процесса менее 4 часов сопровождается увеличением конечной кислотности раствора, что снижает степень использования $H_2SO_4$. В то же время в опытах продолжительностью 2–4 часа достигаются удовлетворительные и примерно одинаковые показатели по извлечению в раствор как базовых металлов (Ni, Fe), так и платиноидов. Дополнительные исследования показали, что лучшие результаты соответствуют продолжительности атмосферного процесса 2-4 часа при исходной концентрации $H_2SO_4$ 140 г/дм$^3$.

## Автоклавное окислительное выщелачивание магнитной фракции

На первом этапе автоклавных экспериментов было изучено влияние концентрации серной кислоты на показатели данного процесса. Количество кислоты, подаваемое при автоклавном окислительном выщелачивании (АОВ), варьировали на 3-х уровнях, которые

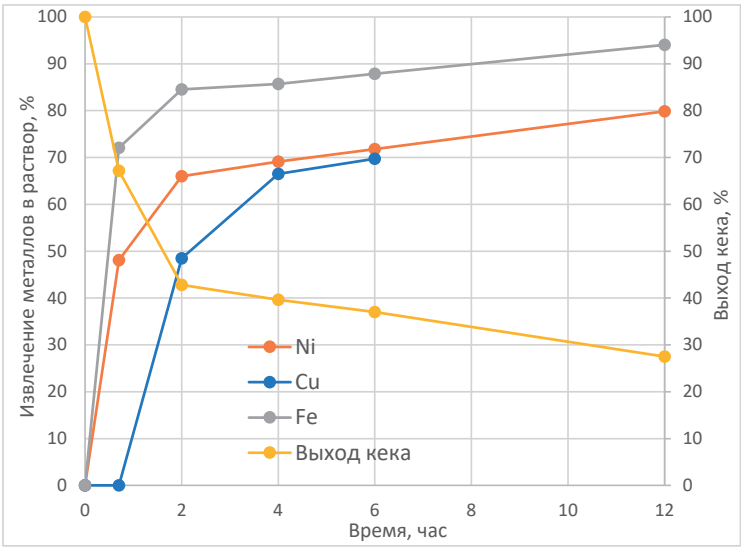



Рисунок 1 – Результаты экспериментов по определению необходимой продолжительности процесса атмосферного выщелачивания МФ

соответствовали начальной концентрации $H_2SO_4$ в растворе: 20, 40 и 80 г/дм$^3$. Все опыты серии проведены при Ж:Т = 9, температуре 140 °С и давлении кислорода 0,25 МПа. При оценке эффективности автоклавного процесса ориентировались прежде всего на выход конечного кека. Лучшие результаты по выходу кека (0,9 %) получены в опыте с максимальной исходной кислотностью 80 г/дм$^3$. Кислотность раствора не уменьшается, а даже наоборот увеличивается на 8 г/дм$^3$. Таким образом, серная кислота выступает в роли катализатора, ускоряя процесс окисления сульфидов, сама при этом не расходуясь. Возрастание концентрации $H_2SO_4$ по ходу процесса видимо связано с окислением элементарной серы, имеющейся в кеке атмосферного выщелачивания, и с образованием полидимита ($Ni_3S_4$). В исследованных условиях АОВ платина и палладий в раствор практически не переходят, их концентрация ниже предела обнаружения. При исходной концентрации кислоты в растворе 40 и 80 г/дм$^3$ извлечение металлов-спутников следующее: Ru 8,8 %, Rh и Ir не более 1 %. Таким образом, исходная кислотность 80 г/дм$^3$ обеспечивает лучшие результаты автоклавного окислительного выщелачивания; никель, медь и железо при этом извлекаются приблизительно на 96-98 %.

Изучение влияния температуры осуществляли также на 3-х уровнях: 140, 160 и 180 °С, ориентируясь на результаты, полученные в предыдущих работах [2, 3]. Повышение температуры АОВ оказывает существенное влияние как на скорость, так и на полноту протекания процесса, в первую очередь – на выход кека, который при 180 °С составляет 0,5-1,0 % от массы загруженного материала. Максимальной температуре окисления соответствует и максимальное извлечение металлов в раствор. Для цветных металлов и железа оно превышает 99,9 %. Обращает на себя внимание тот факт, что только при максимальной температуре наблюдается почти полное разложение сульфидов, содержание серы в кеке АОВ – менее 1 %. При этом содержание железа в кеке, в отличие от содержания цветных металлов, не уменьшает-

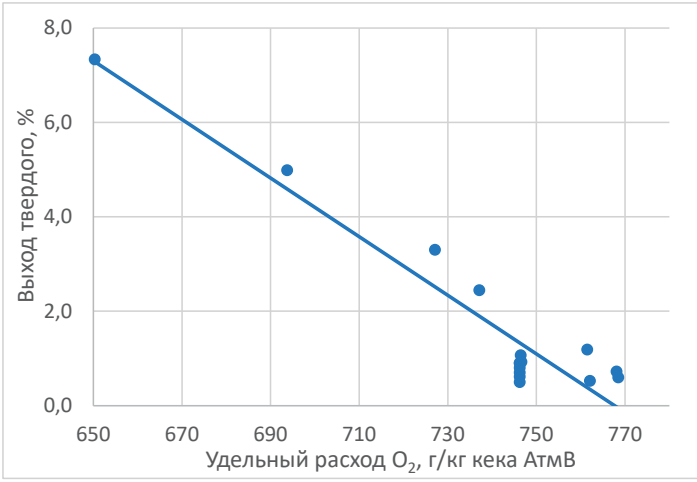



Рисунок 2 – Графическая зависимость выхода твердого при АОВ от удельного расхода кислорода

ся. То есть железо находится в конечном остатке в окисленной (не сульфидной) форме.

Платина при любой температуре проявляет свою инертность, хотя при 180 °С её присутствие в растворе становится уже заметным, извлечение составляет 0,46 %. Палладий и МСП начинают значительно растворяться уже при 160 °С, в этом случае в раствор переходит около 30 % Pd и Ir. В ещё большей степени при повышенных температурах (160–180 °С) извлекаются в раствор родий и рутений: от 20 до 65 %.

При анализе результатов проведённых экспериментов просматривается обратная зависимость между удельным расходом кислорода и выходом кека (концентрата) АОВ. Эта зависимость приведена на рисунке 2.

Из представленной зависимости следует, что лучшие результаты по степени сокращения материала в течение АОВ достигаются при расходе кислорода 745 г/кг тв. и выше. Этим параметром следует пользоваться для определения окончания процесса АОВ.

Таким образом, лучшие результаты достигаются при продолжительности атмосферного выщелачивания 2-4 часа и температуре 140 °С. В конечном продукте суммарное содержание благородных металлов составляет 25 %.

## Выводы

Установлено, что стадию атмосферного выщелачивания целесообразно проводить при концентрации серной кислоты 140–150 г/дм$^3$, Ж:Т = 7, температуре 85 °С в течение 2–4 часов и при интенсивной аэрации пульпы со скоростью подачи – 3 л/мин. При этом удаётся перевести в раствор металлическую фазу, а также полностью разложить первичные сульфиды цветных металлов (хизлевудит и халькозин).

Извлечение никеля, меди и железа при этом находится на уровне 75, 60 и 90 %, соответственно. Платина, палладий и золото практически не переходят в раствор, переход родия и иридия составляет менее 14 %. Основные потери на стадии атмосферного выщелачивания связаны с рутением, извлечение компонента достигает 40 %. Один из технологических способов извлечения МСП в концентрат БМ – их осаждение с помощью тиомочевины перед выделением цветных металлов.

Лучшие показатели по степени сокращения материала с минимальным при этом переходом платиновых металлов в раствор достигаются в следующих параметрах АОВ:

- исходное отношение Ж:Т = 9;
- температура 140 °С;
- концентрация серной кислоты 80 г/дм$^3$;
- парциальное давление кислорода 0,25 МПа;
- продолжительность 5–6 часов.

Извлечение никеля и меди в раствор составляет более 99 %, извлечение железа находится на уровне 98 %. В рекомендуемых режимах АОВ в раствор переходят до 60 % МСП и около 30 % палладия.

Полностью исключить переход МПГ в раствор на АОВ не удаётся, поэтому в технологии предусмотрен возврат конечного раствора на атмосферную стадию, где значительная часть растворённых платиноидов осаждается металлической фазой, главным образом, никелем. По такой схеме с конечным раствором, содержащим практически все цветные металлы, выводится менее 1 % суммы БМ, поступающих с исходной магнитной фракцией.

Исследованная атмосферно-автоклавная схема позволяет получать концентрат высокого качества с суммарным содержанием благородных металлов 25–28 %.

## Список литературы


1 Калашникова М.И. Разработка научных основ создания новых и совершенствования действующих гидрометаллургических технологий переработки рудного сырья и промежуточных продуктов медно-никелевого производства: диссертация на соискание учёной степени д.т.н. Санкт Петербург, 2007.

2 Травничек М. Н., Борбат В. Ф., Масленицкий И. Н. Распределение цветных металлов между сульфидной и магнитной металлической фазами файнштейна // Цветные металлы. 1971. № 9. С. 46–48.

3 Борбат В.Ф. Металлургия платиновых металлов. М.: Металлургия, 1977.

# STUDY OF HYDROMETALLURGICAL METHOD OF PROCESSING MAGNETIC FRACTION OF MATTE

*Titova A.N.*[1], *Kositskaya T.Y.*[1]
[1] LLC «SRC «Hydrometallurgy», Saint-Petersburg, Russian Federation
titova-an@gidrometall.ru

## Introduction

The magnetic fraction is one of the components of converter matte formed during pyrometallurgical processing of sulfide copper-nickel feedstock. This intermediate product is formed from the melt during its cooling/hardening and collects in itself up to 90 % of noble metals, among which platinum group metals (PGM) are of primary importance. The relatively high content of precious metals makes it especially important to find ways to reduce losses of these metals, as well as to reduce the volume of unfinished production. One of such directions is the withdrawal of the magnetic fraction (MF) of the high-grade matte from the pyrometallurgical processing and its processing in a separate hydrometallurgical cycle.

Specialists of SRC "Hydrometallurgy" suggested the technology of MF processing consisting of two main operations. As a result a final product is formed – a concentrate containing 20-30 % of the sum of noble metals, suitable for the following refining. The proposed technology provides the process in soft conditions and the use of standard equipment. It is implemented in sulfate solutions and does not require the use of expensive or scarce reagents.

## Source materials

For the study was used a sample of the magnetic fraction of the high-grade matte, the chemical composition and physical properties of which are shown in tables Table 1 and Table 2, respectively.

The sample under study is characterized by low copper content and a very high concentration of sulfur – 15 %. This means that this industrial product is characterized by low content of metallic components and relatively high content of sulfides. The latter circumstance stipulates a certain resistance of this material to leaching in atmospheric conditions. Usually the concentration of sulfur in MF does not exceed 10 %.

The sulfide part of the MF contains analogs of natural materials: chislevudite, chalcosin-bornite, cobalt-pentlandite.

Identification of forms of occurrence of platinum metals is complicated by their small content in initial MF. Certain information was obtained only for platinum and to a lesser extent for palladium. It was found that both metals are present mainly in the metallic phase.

## Atmospheric oxidative leaching of the magnetic fraction

The influence of the initial coarseness on the main parameters of the process was investigated. At the first stage basic parameters were taken: initial acidity 150 g/dm$^3$ duration of 6 hours. In all series of experiments were constant: L:T = 7; temperature 85 °C; oxygen flow rate 3 dm$^3$/min; content in the initial solution (g/dm$^3$): Ni - 15; Cu - 15. One of the sample was pre-milled in a planetary mill for 5 min; the other sample was treated without milling. The +71 μm grade content was 31 % in the sample without grinding and 14.8 % after grinding. The results of the experiments showed that the regrinding of the magnetic

**Table 1 – Results of chemical analysis of the magnetic fraction**

| Component | Measurement unit | Content |
|---|---|---|
| Ni | % | 60,2 |
| Cu | % | 12,2 |
| Co | % | 1,96 |
| Fe | % | 9,46 |
| S | % | 15,0 |
| Pt | г/т | 190 |
| Pd | г/т | 876 |
| Rh | г/т | 22,6 |
| Ru | г/т | 6,01 |
| Ir | г/т | 2,79 |
| Au | г/т | 23,1 |
| Ag | г/т | 100 |
| Os | г/т | 0,8 |
| Σ БМ | % | 0,122 |

**Table 2 – Physical properties and particle size distribution of the magnetic fraction**

| D (g/cm³) | W (%) | P(45) (%) | P(71) (%) |
|---|---|---|---|
| 5,75 | 7,44 | 53,2 | 31,0 |

Note: D - density (g/cm³); W - moisture content (%); P(N) - particle class N micron content (%)

fraction has no significant effect on the performance of the atmospheric leaching process.

Study of the influence of pulp acidity on the indicators of atmospheric leaching was carried out at the initial concentration of $H_2SO_4$: 150 and 180 g/dm³. According to the data [1] the transition rate of nickel from MF into solution does not depend on the initial concentration of $H_2SO_4$. However, to achieve an acceptable degree of dissolution of base metals and iron, the initial concentration of sulfuric acid must be not less than 150 g/dm³ (for the ratio L:T = 7). The increase of initial acidity to 180 g/dm³ first of all affected the final concentration of sulfuric acid in the solution: it increased by 2.5 times. At the same time the cake yield decreased by 4 %. The latter is explained by a significant increase in the degree of decomposition of copper minerals: extraction of copper in the solution increased from 60 to 95 %. The composition of cake also contains elemental copper, which should be recognized as undesirable phenomenon, because it negatively affects the following operation – autoclave oxidation of atmospheric process residue. The behavior of nickel, iron, platinum and palladium is practically not affected by acidity, the extraction of components is at the level of 75, 90, 0.1 and 0.1 % respectively. Regarding platinum companion metals (PCM), some tendency is observed for reduction of Rh (from 13 to 9 %), Ru (from 41 to 38 %) and Ir (from 7 to 3 %) transfer into solution at increase of initial acidity, but by totality of indicators with different acidity at atmospheric leaching preference should be given to the process with relatively low concentration of $H_2SO_4$ (150 g/dm³), corresponding to acid consumption about 1 ton/mt MF.

To assess the duration of the process, a series of experiments were conducted where the duration of the atmospheric stage was varied in the range from 0.7 to 12 hours. In all experiments the content of Pt, Pd and Au was very low and corresponded to their extraction in the solution of less than 0.1 %. Therefore, in the discussion of the results of this series of platinoids only the behavior of MSP is considered: Rh, Ru and Ir.

According to Figure 1 the main transformations in the atmospheric process occur in the first 2-4 hours. In 4 hours,

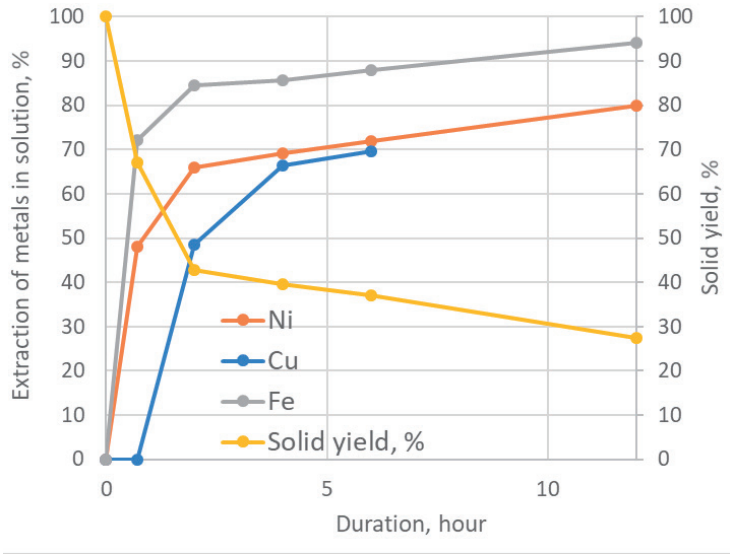



Figure 1 – Results of experiments to determine the required duration of the atmospheric leaching process of MF

the solid mass is reduced by ~ 2.5 times. The main recoverable metal, nickel, goes into solution by 65-70 %, iron by 85 %. The behavior of copper differs from other metals. During the first hour it does not pass into the solution. Moreover, during this period almost complete precipitation of copper from the initial solution is observed. This is probably caused by its cementation by metallic phase of magnetic fraction. In addition, the precipitation of copper in the form of sulfide from the solution occurs due to its reaction with hydrogen sulfide, released during the interaction of the most active iron sulfides with sulfuric acid. During the first 40 minutes of MSP in the solution almost do not pass. After 2 hours rhodium is dissolved by 11 %, ruthenium by 46 % and iridium by 6.5 %. Subsequently, when increasing the time of atmospheric leaching up to 12 hours, these indicators do not change significantly.

Reducing the duration of the atmospheric process less than 4 hours is accompanied by an increase in the final acidity of the solution, which reduces the degree of use of $H_2SO_4$. At the same time in experiments with the duration of 2-4 hours satisfactory and approximately the same indicators of extraction of both basic metals (Ni, Fe) and platinoids into the solution are achieved. Additional studies showed that the best results correspond to the duration of the atmospheric process of 2-4 hours at the initial concentration of $H_2SO_4$ of 140 g/dm$^3$.

## Autoclave oxidative leaching of magnetic fraction

In the first phase of autoclave experiments, the effect of sulfuric acid concentration on the performance of this process was studied. The amount of acid fed during autoclave oxidative leaching (POX) was varied at 3 levels which corresponded to initial concentration of $H_2SO_4$ in solution: 20, 40 and 80 g/dm$^3$. All experiments of the series were performed at L:S = 9, temperature 140 °C and oxygen pressure 0.25 MPa. At estimation of efficiency of autoclave process we focused first of all on yield of final cake. The best results on cake yield (0.9 %) were obtained in the experiment with maximum initial acidity of 80 g/dm$^3$. The acidity of the solution does not decrease but even

increases by 8 g/dm³. Thus, sulfuric acid acts as a catalyst, accelerating the oxidation of sulfides without itself being consumed. The increase of $H_2SO_4$ concentration in the process is apparently connected with oxidation of elementary sulfur, available in the cake of atmospheric leaching, and with formation of polydymite ($Ni_3S_4$). Under the studied conditions of AOL platinum and palladium practically do not pass into the solution, their concentration is below the detection limit. At the initial acid concentration in the solution of 40 and 80 g/dm³ the extraction of satellite metals is as follows: Ru 8.8 %, Rh and Ir not more than 1 %. Thus, the initial acidity of 80 g/dm³ provides the best results of autoclave oxidative leaching; nickel, copper and iron are extracted at about 96-98 %.

The influence of temperature was also studied at 3 levels: 140, 160 and 180 °C, focusing on the results obtained in previous works [2, 3]. Increasing the POX temperature has a significant impact on both the rate and the completeness of the process, first and foremost on the cake yield, which at 180 °C is 0.5-1.0 % of the weight of the loaded material. The maximum oxidation temperature corresponds to the maximum extraction of metals in the solution. For non-ferrous metals and iron it exceeds 99.9 %. Attention is drawn to the fact that only at the maximum temperature almost complete decomposition of sulfides is observed, the sulfur content in the POX cake is less than 1 %. In this case, the iron content in the cake, unlike the content of non-ferrous metals, does not decrease. That is, iron is in the final residue in an oxidized (not sulfide) form.

Platinum shows its inertness at any temperature, although at 180 °C its presence in the solution becomes noticeable, the extraction is 0.46 %. Palladium and MSP begin to dissolve significantly already at 160 °C, in this case about 30 % of Pd and Ir passes into solution. Rhodium and ruthenium are extracted to an even greater extent at elevated temperatures (160-180 °C): from 20 to 65 %.

When analyzing the results of the experiments, there is an inverse dependence between the specific oxygen consumption and the yield of cakes (concentrate) of POX. This dependence is shown in Figure 2.

It follows from the presented dependence that the best results in terms of the degree of reduction of the material during the POX are achieved at an oxygen consumption rate of 745 g/kg of solid and higher. This parameter should be used to determine the end of the ALE process.

Thus, the best results are achieved at atmospheric leaching duration of 2-4 hours and temperature of 140 °C. In the final product the total content of noble metals is 25 %.

## Conclusions

It is established, that the stage of atmospheric leaching is expedient to carry out at concentration of sulphuric acid 140-150 g/dm³, L:S = 7, temperature 85 °C during 2-4 hours and at intensive aeration of pulp with a feed rate of 3 l/min. At the same time it is possible to transfer the metallic phase into solution and completely decompose primary non-ferrous sulfides (hyslevudite and chalcosine).

Extraction of nickel, copper and iron is at the level of 75, 60 and 90 % respectively. Platinum, palladium and gold practically do not transfer into the solution, the transfer of rhodium and iridium is less than 14 %. The main losses at the stage of atmospheric leaching are related to

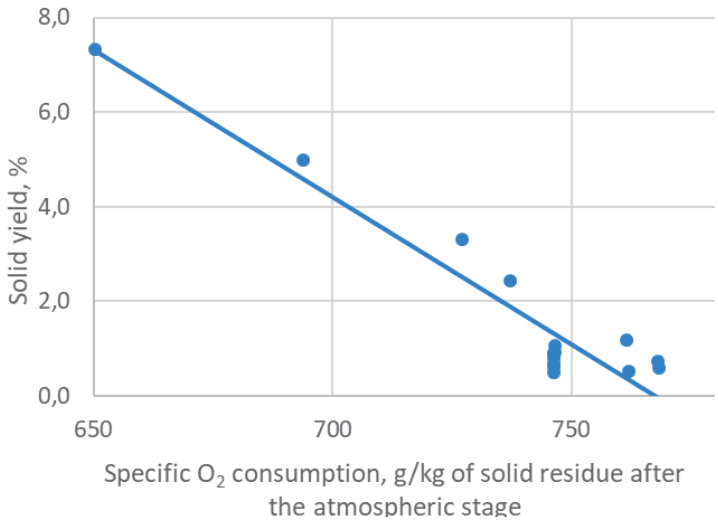



Figure 2 – Graphical dependence of the solid yield at POX

ruthenium, the extraction of the component reaches 40 %. One of the technological methods of platinum companion metals extraction into the noble metal concentrate is their precipitation with thiourea before extraction of non-ferrous metals.

The best rates of reduction of the material with minimal transition of platinum metals in the solution are achieved in the following parameters of POX:

- L:S = 9;
- temperature 140 °C;
- concentration of sulfuric acid 80 g/dm$^3$;
- partial pressure of oxygen 0,25 MPa;
- duration 5-6 hours.

Extraction of nickel and copper in the solution is more than 99 %, extraction of iron is at a level of 98 %. Up to 60 % of platinum companion metals and about 30 % of palladium pass into the solution in the recommended modes of POX.

It is impossible to completely exclude the transfer of PGM into the solution during the POX; therefore, the technology provides for returning the final solution to the atmospheric stage, where a significant part of the dissolved platinoids is precipitated by the metal phase, mainly by nickel. Under such a scheme with the final solution containing practically all nonferrous metals, less than 1 % of the sum of PM coming with the initial magnetic fraction is removed.

The investigated atmospheric-autoclave scheme allows to receive a concentrate of high quality with the total content of noble metals 25-28 %.

## References

1 Kalashnikova M.I. Development of scientific bases of creation of new and perfection of operating hydrometallurgical technologies of processing of ore raw materials and intermediate products of copper-nickel production: thesis for a scientific degree of Doctor of Technical Sciences, St. Petersburg, 2007.
2 Travnicek M. N., Borbat V.F., Maslenitsky I.N. Distribution of non-ferrous metals between sulfide and magnetic metallic phases of converter matte // Tsvetnye Metals. 1971. № 9. C. 46-48.
3 Borbat V.F. Metallurgy of platinum metals. Moscow: Metallurgy, 1977.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.339-346

# РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В АВТОКЛАВЕ

***Борисов Р.В.***[1,2]***, Белоусов О.В.***[1,2]***, Белоусова Н.В.***[1]***, Акименко А.А.***[1]

[1]ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

e-mail: roma_boris@list.ru

Платиновые металлы (МПГ) находят широкое практическое применение в высокотехнологичных областях и позволяют решать ряд экономических и экологических задач. В обычных условиях платиновые металлы термодинамически стабильны и устойчивы к действию минеральных кислот и щелочей. С другой стороны особенностью МПГ и их соединений является кинетическая заторможенность процессов с их участием. Постоянный рост потребления благородных металлов требует решения задач их высокоэффективного извлечения из первичных руд и концентратов [1, 2], вторичного сырья, которое представлено главным образом отработанными катализаторами и электронным ломом [3, 4]. Переработку осуществляют с использованием пиро- и гидрометаллургических способов. Современные гидрометаллургические технологии переработки благородных металлов, наиболее предпочтительны, ввиду большей экологичностью по сравнению с пирометаллургическими процессами [5]. Наиболее эффективно перевод металлов платиновой группы в раствор можно осуществлять при повышенных температурах и давлениях, что позволяет снять кинетические затруднения [6]. Для этого используют автоклавы, применение которых не приводит к потерям и загрязнению примесями ценных металлов, позволяет интенсифицировать процессы растворения и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [7]. К сожалению, несмотря на бурное развитие автоклавных технологий, работы по исследованию растворения чистых металлов в автоклавных условиях немногочисленны. При этом установление механизма и факторов, влияющих на процесс растворения металлов, позволит разработать и оптимизировать существующие схемы переработки платиносодержащего сырья.

Цель настоящей работы - установление параметров растворения металлических платины, родия и иридия в растворах хлороводородной кислоты с добавками пероксида водорода в закрытых системах при повышенных температурах.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали: воду дистиллированную (ГОСТ Р 58144-2018); HCl – «ос.ч. 20-4» (ГОСТ 14261-77); $H_2O_2$ (ГОСТ 177-88); родиевую чернь, синтезированную по методике [8]; аффинированный родий (ГОСТ 12342-2015); иридиевую чернь, синтезированную по методике [9]; аффинированный иридий (ГОСТ 12338-2020); пластину родиевую толщиной 0,15 мм (доля родия

не менее 99,9 масс. %); пластину платины (ГСО 11082-2018 — 11085-2018) толщиной 0,10 мм (доля платины не менее 99,9 масс. %). Электронно-микроскопический анализ проводили на сканирующем электронной микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) и на микроскопе S5500 (Hitachi, Япония). Удельную поверхность черней определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77К.

Удельные поверхности материалов, согласно измерениям методом газовой адсорбции (для черней), электронной микроскопии (для аффинированных материалов) и рассчитанные из геометрических размеров (для пластинок) приведены в таблице 1.

Эксперименты по растворению проводили в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 см$^3$, конструкция которых описана в работах [9, 10]. Конструкция автоклавов позволяет проводить эксперименты с разделением фаз, когда твердая фаза помещается в стаканчик, закрепленный в верхней части автоклава, а в кварцевый реактор заливаются жидкие реагенты. Что позволяет приводить фазы в контакт при достижении заданной температуры. В кварцевый автоклав помещали материал в количестве 100 мг, заливали 10 мл соляной кислоты с концентрацией 6 моль/л, вводили 0.5 мл пероксида водорода. Кварцевый реактор закрывали фторопластовой крышкой, фиксировали в титановом кожухе и нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании. Наблюдали изменение окраски раствора, связанное с переходом в раствор металлов. По истечении заданного времени автоклав доставали, охлаждали. Раствор отделяли от осадка фильтрованием. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (PerkinElmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США). Формы нахождения хлорокомплексов МПГ в растворах определяли спектрофотометрически на спектрофотометре Avaspec 2048L в диапазоне длин волн 190 – 700 нм.

## Результаты и обсуждение

Процессы окисления МПГ в растворах соляной кислоты в присутствии пероксида водорода термодинамически

**Таблица 1 – Характеристики используемых материалов**

| Материал | Удельная поверхность, м$^2$/г | Диаметр частиц, мкм |
|---|---|---|
| Rh чернь | 5 | 0.1 |
| Rh аффинированный | 0.005 | 100 |
| Rh пластина | 0.001 | - |
| Ir чернь | 2 | 0.15 |
| Ir нанокристаллический | 25 | 0.01 |
| Ir аффинированный | 0.003 | 80 |
| Pt пластина | 0.001 | - |

разрешены и схематично соответствующие реакции можно представить следующими уравнениями:

$$Pt + 6HCl + 2H_2O_2 = H_2PtCl_6 + 4H_2O, \quad (1)$$

$$Ir + 6HCl + 2H_2O_2 \rightarrow H_2IrCl_6 + 4H_2O, \quad (2)$$

$$2Rh + 12HCl + 3H_2O_2 \rightarrow 2H_3RhCl_6 + 6H_2O. \quad (3)$$

В таблице 2 приведены данные по растворимости материалов в различных условиях за максимальное время. Установлено, что при 190°С количественное растворение родиевой черни достигается за 60 минут. При такой температуре родиевая пластинка инертна, и за 240 мин в раствор переходит менее 1% родия. Увеличение температуры до 200°С позволяет растворить до 6% родия за 600 мин, а при 210°С достигается практически полный переход в раствор. Отметим, что аффинированный родий растворяется количественно при 200°С примерно за 240 минут. Платиновая пластинка - наименее инертный из изучаемых в работе металлов, растворяется даже при 100°С в растворе 6М соляной кислоты с добавкой пероксида водорода за 240 минут в раствор перешло около 86% платины (рис. 1). При увеличении температуры до 130°С для количественного растворения достаточно около 120 минут.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости перехода аффинированного иридия в раствор. Для его заметного растворения требуется температура 210°С и продолжительное время (более 50 часов). Процесс растворения метал-

**Таблица 2 – Некоторые количественные данные по растворимости материалов в 6М HCl с добавками $H_2O_2$**

| Материал | T, °C | t, мин | Доля перевода в раствор α, % |
|---|---|---|---|
| Pt пластина | 130 | 120 | 100 |
| Pt пластина | 100 | 240 | 86 |
| Rh пластина | 200 | 600 | 6 |
| Rh пластина | 210 | 600 | 98 |
| Rh аффинированный | 200 | 240 | 100 |
| Rh аффинированный | 190 | 60 | 100 |
| Ir аффинированный | 200 | 2800 | 20 |
| Ir аффинированный | 210 | 2800 | 50 |
| Ir чернь | 190 | 300 | 10 |
| Ir чернь | 200 | 300 | 15 |
| Ir чернь | 210 | 300 | 30 |
| Ir нанокристаллический | 190 | 200 | 25 |
| Ir нанокристаллический | 200 | 200 | 45 |
| Ir нанокристаллический | 210 | 200 | 80 |

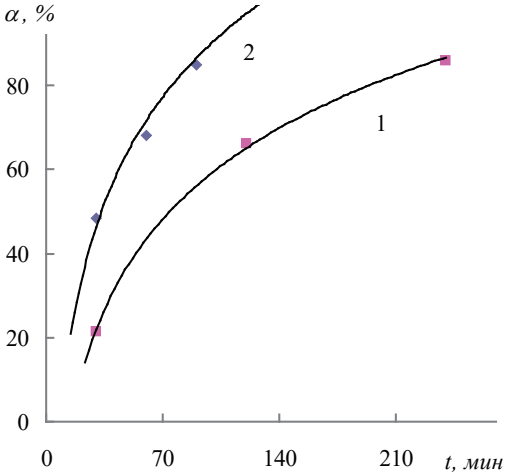



Рисунок 1 – Зависимость степени растворения платиновой пластинки в среде 6М HCl + $H_2O_2$ 5 об. % от времени при 1 – 100°С, 2 –130°С.

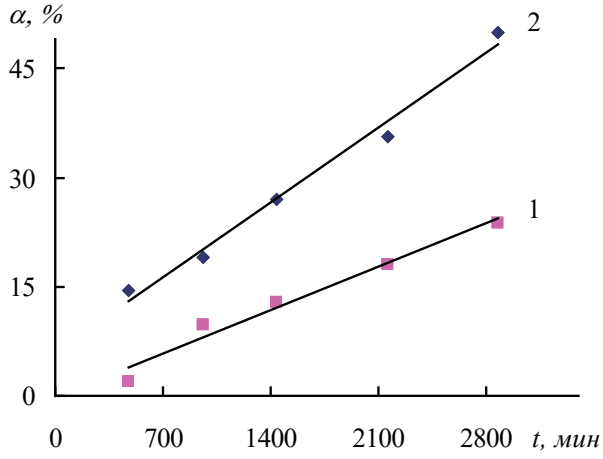



Рисунок 2 – Зависимость степени растворения аффинированного иридия в среде 6М HCl + $H_2O_2$ 5 об. % от времени при 1 – 200°С, 2 – 210°С.

лического иридия в виде черней, в отличие от аффинированного порошка, заметно протекает при температуре 190°С.

Для сферических частиц был проведён анализ кинетических данных по растворению с использованием модели сжимающегося ядра [11]. Установлено, что процессы растворения аффинированных порошков и черней лучше всего описываются уравнением для кинетического режима. Рассчитаны энергии активации растворения иридия(0) с различными структурными характеристиками в солянокислых растворах в присутствии пероксида водорода, которые составили для аффинированного порошка 145 кДж/моль, для черни и нанокристаллического 108 и 88 кДж/моль, соответственно.

## Выводы

Таким образом, установлены количественные параметры растворения металлических платины, родия и иридия с различными структурными характеристиками. Решена задача экологически безопасного перевода металлического иридия в удобные комплексные формы при аффинажном производстве и анализе. Анализ кинетических данных с использованием модели сжимающегося ядра показал, порошки родия и иридия, в широком диапазоне размеров частиц, растворяются в автоклавных условиях в кинетическом режиме. Проведена оценка энергии активации растворения порошков иридия(0) различной дисперсности, которая показала закономерное уменьшение значений Ea с уменьшением размеров частиц.

## Благодарности

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

## Список литературы


1 Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L. Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. Minerals Engineering. 2015. No.78. P.93–113. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.015

2 Sahu P., Jena M. S., Mandre N. R., Venugopal R. Platinum group elements mineralogy, beneficiation, and extraction practices - An overview. Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review. 2020. P.1-14. https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795848

3 Padamata S.K., Yasinskiy A.S., Polyakov P.V., Pavlov E.A., Varyukhin, D.Y. Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. Metallurgical and Materials Transactions B. 2020. Vol.51. No. 5. P. 2413-2435. https://doi.org/10.1007/s11663-020-01913-w

4 Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H., Chang C. C., Ekberg C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. Resources, conservation and recycling. 2019. Vol. 141. P. 284-298. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041

5 Liu G., Wu Y., Tang A., Li B. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. Hydrometallurgy. 2020. Vol.197. P.105460. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105460

6 Zaytsev P.V., Fomenko I.V., Chugaev L.V., Shneerson Ya.M. Pressure oxidation of double refractory raw materials in the presence of limestone. Tsvetnye Metally. 2015. No. 8. P. 41–49. https://doi.org/10.17580/tsm.2015.08.05

7 Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Ryumin A. I. Extraction of trace elements from platinum group metal concentrates in hydrothermal conditions. Tsvetnye Metally. 2021. No. 6. P. 23-30. https://doi.org/10.17580/tsm.2021.06.03

8 Borisov R.V., Belousov O.V., Irtyugo L.A. Thermostimulated transformations of highly disperse powders of platinum group metals in an argon atmosphere. Russ. J. of Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. No. 10. P. 1732-1738. https://doi.org/10.1134/S0036024414100069

9 Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V. Dissolution of metallic iridium powders in hydrochloric acid oxidizing media. Tsvetnye Metally. 2022. №8:40-45. https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05

10 Belousova N. V., Belousov O. V., Borisov R. V., Grizan N. V. Specific Features of Dissolution of Metallic Rhodium in Acid Oxidative Media under Hydrothermal Conditions. Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Vol. 92. No.8. P.1102-1106. https://doi.org/10.1134/S107042721908007X

11 Hidalgoa T., Kuharb L., Beinlicha A., Putnisa A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions // Hydrometallurgy. 2019. V. 188. P. 140-156. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009

# DISSOLUTION OF PLATINUM GROUP METALS IN AN AUTOCLAVE

***Borisov R.V.***[1,2]***, Belousov O.V.***[1,2]***, Belousova N.V.***[2]***, Akimenko A.A***[1]

[1] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

[2] Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk

roma_boris@list.ru

Platinum metals (PGMs) find wide practical application in high-tech areas and allow solving a number of economic and environmental problems. Under normal conditions, platinum metals are thermodynamically stable and resistant to the action of mineral acids and alkalis. On the other hand, a feature of PGMs and their compounds is the kinetic inhibition of processes involving them. The constant growth in the consumption of precious metals requires solving the problems of their highly efficient extraction from primary ores and concentrates, secondary raw materials, which are mainly represented by spent catalysts and electronic scrap. Processing is carried out using pyro- and hydrometallurgical methods. Modern hydrometallurgical technologies for the processing of precious metals are most preferable due to their greater environmental friendliness compared to pyrometallurgical processes. The most efficient transfer of platinum group metals into solution can be carried out at elevated temperatures and pressures, which makes it possible to remove kinetic difficulties. To do this, autoclaves are used, the use of which does not lead to losses and contamination with impurities of valuable metals, makes it possible to intensify the processes of dissolution and reduce the environmental burden on the environment. Unfortunately, despite the rapid development of autoclave technologies, there are few studies on the dissolution of pure metals under autoclave conditions. At the same time, the establishment of the mechanism and factors influencing the process of dissolution of metals will make it possible to develop and optimize existing schemes for processing platinum-containing raw materials.

The purpose of this work is to establish the parameters of dissolution of metallic platinum, rhodium, and iridium in hydrochloric acid solutions with hydrogen peroxide additives in closed systems at elevated temperatures.

PGM oxidation processes in hydrochloric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide are thermodynamically allowed and the corresponding reactions can be schematically represented by the following equations:

$$Pt + 6HCl + 2H_2O_2 = H_2PtCl_6 + 4H_2O, \quad (1)$$

$$Ir + 6HCl + 2H_2O_2 \rightarrow H_2IrCl_6 + 4H_2O, \quad (2)$$

$$2Rh + 12HCl + 3H_2O_2 \rightarrow 2H_3RhCl_6 + 6H_2O. \quad (3)$$

The data on the solubility of materials under various conditions for the maximum time are given in the table.

A platinum plate is the least inert of the metals studied in the work; it dissolves even at 100°C in a solution of 6 M hydrochloric acid with the addition of hydrogen peroxide in 240 minutes, about 86% of platinum passed into the solution (Fig. 1). When the temperature is increased to 130°C, about 120 minutes are sufficient for quantitative dissolution. On fig. 2 shows the kinetic

dependences of the transition of refined iridium into solution. For its noticeable dissolution requires a temperature of 210°C and a long time (more than 50 hours). The process of dissolution of metallic iridium in the form of black, in contrast to the refined powder, proceeds noticeably at a temperature of 190°C.

For spherical particles, the dissolution kinetic data were analyzed using the contracting core model. It has been established that the processes of dissolution of refined powders and blacks are best described by the equation for the kinetic regime. The activation energies of the dissolution of iridium(0) with different structural characteristics in hydrochloric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide were calculated, which amounted to 145 kJ/mol for the refined powder, 108 and 88 kJ/mol for the black and nanocrystalline powder, respectively.

Thus, the quantitative parameters of the dissolution of metallic platinum, rhodium, and iridium with different structural characteristics have been established. The problem of environmentally safe conversion of metallic iridium into convenient complex forms in refining and analysis has been solved. An analysis of the kinetic data using the shrinking core model showed that rhodium and iridium powders, in a wide range of particle sizes, dissolve under autoclave conditions in the kinetic regime. The activation energy of the dissolution of iridium(0) powders of various fineness was estimated, which showed a regular decrease in the values of Ea with decreasing particle sizes.

**Table – Some quantitative data on the solubility of materials in 6M HCl with additions of $H_2O_2$**

| Materials | Specific surface, $m^2/g$ | T, °C | time, min | Percentage of transfer to solution |
|---|---|---|---|---|
| Pt plate | 0.001 | 130 | 120 | 100 |
| | | 100 | 240 | 86 |
| Rh plate | 0.001 | 200 | 600 | 6 |
| | | 210 | 600 | 98 |
| Rh refined | 0.005 | 200 | 240 | 100 |
| | | 190 | 60 | 100 |
| Ir refined | 0.003 | 200 | 2800 | 20 |
| | | 210 | 2800 | 50 |
| Ir black | 2 | 190 | 300 | 10 |
| | | 200 | 300 | 15 |
| | | 210 | 300 | 30 |
| Ir nanocrystalline | 25 | 190 | 200 | 25 |
| | | 200 | 200 | 45 |
| | | 210 | 200 | 80 |

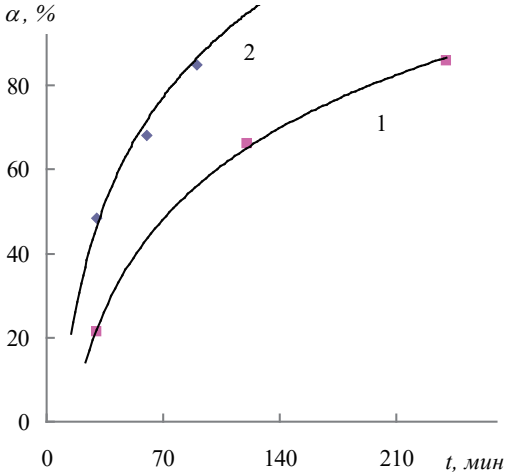



Figure 1 – Dependence of the degree of dissolution of a platinum plate in a medium of 6M HCl + $H_2O_2$ 5 vol. % of time at: 1 – 100°C, 2 –130°C.

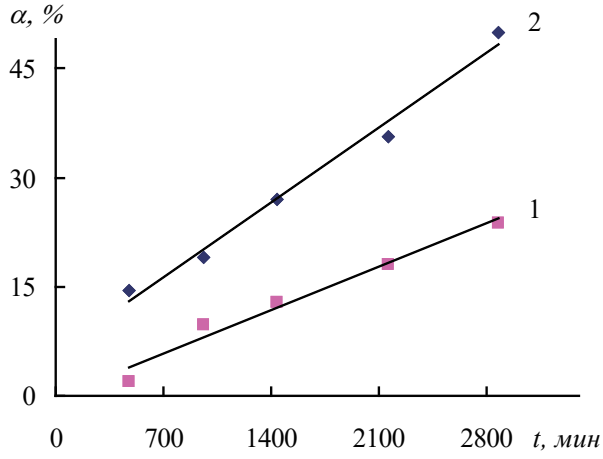



Figure 2 – Dependence of the degree of dissolution of refined iridium in the medium 6M HCl + $H_2O_2$ 5 vol. % of time at: 1 - 200°C, 2 - 210°C

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project FWES-2021-0014) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.347-352

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОФЛЮИДОВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

***Кроликов А.Е.*[1], *Немкова Д.И.*[1], *Сайкова С.В.*[1,2]**
[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск Россия
antonkrolikov@mail.ru

В настоящее время проблема получения седиментационно-устойчивых нанофлюидов является актуальной. Перспективным направлением применения флюидов является медицина, солнечные батареи, жидкие теплоносители и др.

Для синтеза наножидкостей применяются два метода: двухстадийный и одностадийный.

Двухстадийный метод наиболее часто используется для приготовления гибридных наножидкостей. В этом методе наночастицы сначала получают различными физическими и химическими методами, затем их смешивают с дисперсной средой.

В одностадийном методе синтез и диспергирование наночастиц в дисперсной среде осуществляются одновременно. Этот метод считается наиболее эффективным для получения более стабильных дисперсных систем. Кроме того, он исключает все промежуточные процессы, такие как хранение, сушка, диспергирование, перемешивание, обработка ультразвуком, которые могут вызвать окисление наночастиц металлов.

В наших исследованиях был предложен новый метод синтеза стабильных гидрозолей феррита никеля, основанный на соосаждении ионов никеля и железа в присутствии борогидрида натрия и полиэтиленимина (ПЭИ) без стадии прокаливания конечного продукта.

Методом математического планирования и обработки результатов (ДФЭ·$2^{7-4}$) изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза наноразмерных частиц феррита никеля.

Схематично процесс образования феррита никеля можно представить уравнениями:

$$4NaBH_4 + 9H_2O = Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 16H_2$$

$$Ni(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + 4H_2 + 8NaOH = Ni + 2Fe + 8NaNO_3 + 8H_2O$$

$$Ni + 2Fe + 2O_{2(воздух)} = NiFe_2O_4$$

ПЭИ в данном процессе играет роль стабилизатора, повышающего агрегативную и седиментационную устойчивости дисперсной системы. Молекулы ПЭИ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, способствуют уменьшению межфазного натяжения и образованию сольватного или двойного электрического слоя. При стабилизации поверхность частиц приобретает свойства вещества – стабилизатора. Адсорбция молекул полиэтиленимина на поверхности наночастиц, обеспечивающая стабилизацию их золей подтверждается данными ПЭМ.

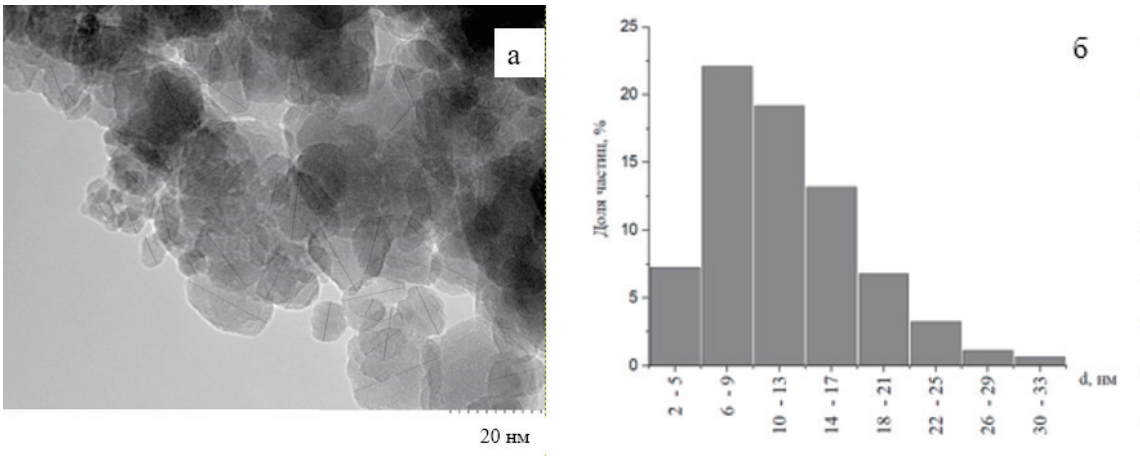



Рисунок 1 – Микрофотография ПЭМ (а), диаграмма распределения по размерам (б) полученных частиц феррита никеля

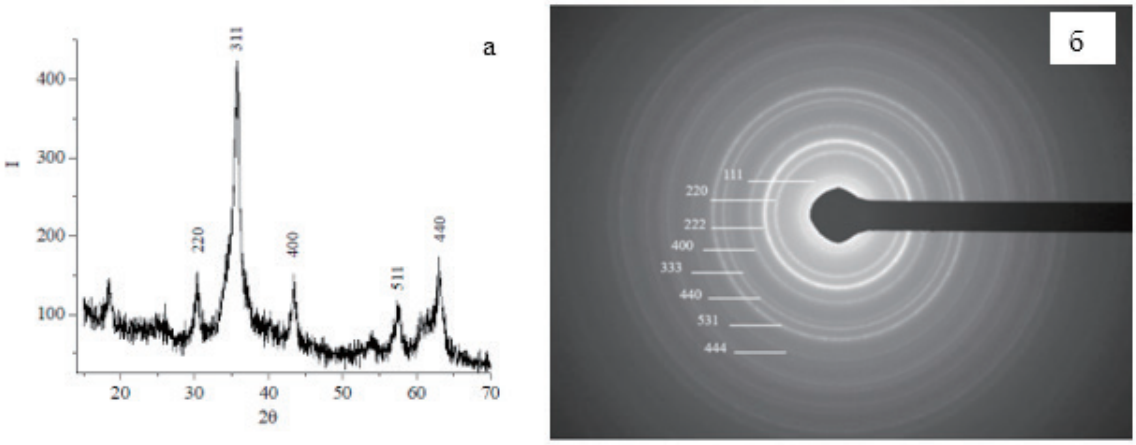



Рисунок 2 – Рентгенограмма (а), картина микродифракции электронов (б) полученных частиц феррита никеля

Частицы феррита никеля, синтезированные в оптимальных условиях реакционных параметров системы, имеют близкую к сферической форму (рисунок 1 а) и медианный размер 11,2 нм (рисунок 1 б).

По данным рентгенофазового анализа размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера для пяти наиболее интенсивных рефлексов (<30,35>; <35,72>; <43,39>; <57,45>; <63,0>), составил 11,4 ± 2,6 нм (рисунок 2).

## Выводы

1. Получены наноразмерные частицы феррита никеля методом химического соосаждения Fe (III) и Ni (II) в присутствии борогидрида натрия без стадии прокаливания. Методом математического планирования и обработки результатов ДФЭ·$2^{7-4}$ изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза, обеспечивающие максимальный выход фазы феррита никеля.

2. В оптимальных условиях получены наночастицы, представляющие собой чистую фазу феррита никеля, имеющие медианный размер 11,2 нм и обладающие магнитными параметрами.
3. Оптимальные параметры, оказывающие наибольшее влияние на стабилизацию нанофлюидов феррита никеля, является расход ПЭИ, температура и время синтеза после его добавления. В оптимальных условиях через 1 час стабильными является 63% частиц.

## Список литературы


1 Goharshadi E.K., Sajjadi S.H., Mehrkhah R., Nancarrow P. Sonochemical synthesis and measurement of optical properties of zinc sulfide quantum dots// Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 209. P. 113–117.
2 J.A. Eastman J.A., Choi S.U., Li S., Yu W., Thompson L.J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. 718 p.
3 Озерин, А. С. Комплексы полиэтиленимина с ионами меди и кобальта как прекурсоры для получения наноразмерных металлических частиц / А. С. Озерин, Т. С. Куркин, Ф. С. Радченко, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. - 2021. - Т. 94, №. 2. – С. 225-232.
4 Bychkova, A. V. The Investigation of Polyethyleneimine Adsorption on Magnetite Nanoparticles by Spin Labels Technique / A. V. Bychkova, O. N. Sorokina, A. L. Kovarski, A. B. Shapiro, M. A. Rosenfeld // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. - Vol. 3. – P. 591–593.

# OBTAINING AND STUDYING THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL FERRITE NANOFLUIDS

***Krolikov A.E.*[1], *Nemkova D.I.*[1], *Saikova S.V.*[1,2]**
[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
antonkrolikov@mail.ru

Currently, the problem of obtaining sedimentation-resistant nanofluids is actual. A promising area of application of fluids is medicine, solar panels, liquid heat carriers, etc.

Two methods are used for the synthesis of nanofluids: two-stage and one-stage. The two-stage method is most often used for the preparation of hybrid nanofluids. In this method, nanoparticles are first obtained by various physical and chemical methods, then they are mixed with a dispersed medium.

In the single-stage method, the synthesis and dispersion of nanoparticles in a dispersed medium are carried out simultaneously. This method is considered the most effective for obtaining more stable dispersed systems. In addition, it excludes all intermediate processes, such as storage, drying, dispersion, mixing, ultrasound treatment, which can cause oxidation of metal nanoparticles.

In our research, a new method was proposed for the synthesis of stable nickel ferrite hydrosols based on the co-deposition of nickel and iron ions in the presence of sodium borohydride and polyethylenimine (PEI) without the calcination stage of the final product.

The influence of reaction parameters was studied by the method of mathematical planning and processing of results (DFE·$2^{7-4}$) and optimal conditions for the synthesis of nanoscale nickel ferrite particles were selected.

Schematically, the process of formation of nickel ferrite can be represented by the equations:

$$4NaBH_4 + 9H_2O = Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 16H_2$$

$$Ni(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + 4H_2 + 8NaOH = Ni + 2Fe + 8NaNO_3 + 8H_2O$$

$$Ni + 2Fe + 2O_2(air) = NiFe_2O4$$

PEI in this process plays the role of a stabilizer that increases the aggregate and sedimentation stability of the dispersed system. PEI molecules, adsorbed on the surface of the particles of the dispersed phase, contribute to the reduction of interfacial tension and the formation of a solvate or double electric layer. When stabilized, the surface of the particles acquires the properties of a stabilizer substance. The adsorption of polyethylenimine molecules on the surface of nanoparticles, which ensures the stabilization of their sols, is confirmed by TEM data.

Nickel ferrite particles synthesized under optimal conditions of the reaction parameters of the system have a shape close to spherical (figure 1 a) and a median size of 11.2 nm (figure 1 b).

According to X-ray phase analysis, the size of the crystallites calculated according to the Scherrer formula for the five most intense reflexes (<30,35>; <35,72>; <43,39>; <57,45>; <63,0>), it was 11.4 ± 2.6 nm (figure 2).

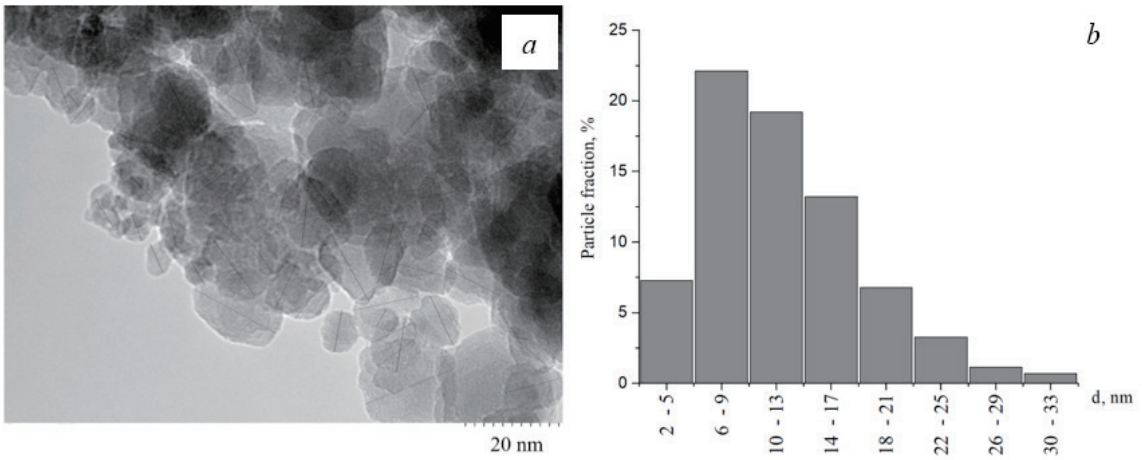



Figure 1 – Micrograph of TEM (a), size distribution diagram (b) of the obtained nickel ferrite particles

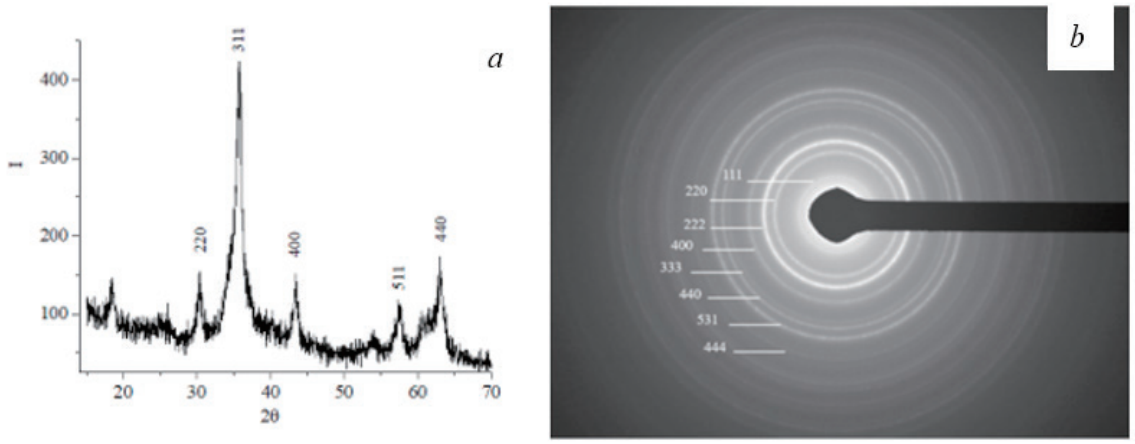



Figure 2 – X-ray (a), electron microdifraction pattern (b) of the obtained nickel ferrite particles

## Conclusions

1. Nanoscale nickel ferrite particles were obtained by chemical co-deposition of Fe(III) and Ni (II) in the presence of sodium borohydride without calcination stage. By the method of mathematical planning and processing of the results of DFE·$^{27-4}$, the influence of reaction parameters was studied and optimal synthesis conditions were selected to ensure the maximum yield of the nickel ferrite phase.
2. Under optimal conditions, nanoparticles representing the pure phase of nickel ferrite, having a median size of 11.2 nm and having magnetic parameters, were obtained.
3. The optimal parameters that have the greatest impact on the stabilization of nickel ferrite nanofluids are the consumption of PEI, temperature and synthesis time after its addition. Under optimal conditions, 63% of the particles are stable after 1 hour.

## References


1 Goharshadi E.K., Sajjadi S.H., Mehrkhah R., Nancarrow P. Sonochemical synthesis and measurement of optical properties of zinc sulfide quantum dots// Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 209. P. 113–117.

2 J.A. Eastman J.A., Choi S.U., Li S., Yu W., Thompson L.J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. 718 p.

3 Ozerin, A. S. Polyethylenimine complexes with copper and cobalt ions as precursors for the production of nanoscale metal particles / A. S. Ozerin, T. S. Kurkin, F. S. Radchenko, Yu. V. Shulevich, I. A. Novakov // Journal of Applied Chemistry. - 2021. - Vol. 94, №. 2. – P. 225-232.

4 Bychkova, A. V. The Investigation of Polyethyleneimine Adsorption on Magnetite Nanoparticles by Spin Labels Technique / A. V. Bychkova, O. N. Sorokina, A. L. Kovarski, A. B. Shapiro, M. A. Rosenfeld // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. - Vol. 3. – P. 591–593.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.353-361

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ IN SITU ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ И ВАЛЕИРИТОВОЙ РУД НОРИЛЬСКОГО ПРОМРАЙОНА

*Михайлов А.Г.[1], Гуревич Ю.Л.[2], Меркулова Е.Н.[1], Зуев А.Е.[1], Теремова М.И.[2], Жижаев А.М.[1], Бондаренко Г.Н.[1], Усманова Н.Ф.[1]*

[1] ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2] ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Неизбежное сокращение запасов богатых руд цветных металлов и накопление продуктов их переработки в хвостохранилищах, содержащих не извлеченные цветные и драгоценные металлы, вызывает повышенный интерес к поиску технологических решений их освоения. В числе перспективных подходов рассматриваются использование капиллярного поднятия выщелачивающих растворов и высаливание мобилизованных в жидкую фазу ионов цветных металлов [1, 2]. По различным оценкам, ежегодные отходы горно-металлургического производства в России составляют более 5 млрд. т.

В настоящее время для извлечения из руд цветных металлов и золота широко применяются методы биовыщелачивания богатых руд в аэробных условиях. При переработке сульфидных руд и хвостов обогащения в отсутствии принудительной аэрации воздухом и перемешивания твердой фазы массоперенос кислорода ограничен. В связи с этим интенсивность аэробных процессов окисления сульфидов и выщелачивания в жидкую фазу цветных металлов снижается и перспективными становятся анаэробные процессы. В анаэробных условиях бактерии размножаются, используя в качестве акцепторов электронов нитрат, оксиды марганца, железа и сульфат. Соответствующие микробиологические процессы денитрификации, марганец- и железоредукции, сульфидогенеза активно изучаются. Они масштабируются и с успехом используются для решения задачи очистки сточных и загрязненных подземных вод от нитрата, нефти и нефтепродуктов [3,4]. Донорами электронов для них служат органические соединения.

В ряде работ показано, что донорами могут служить восстановленные соединения серы, такие как сероводород, элементная сера, пирротин и пирит. Источниками углерода для бактерий в анаэробных процессах выступают неорганические соединения. Однако, в таких условиях скорость анаэробных процессов существенно ниже, чем аэробных. Этот недостаток компенсируют относительно небольшие затраты на их реализацию – недорогие источники углерода, акцепторы и доноры электронов, низкие затраты на перемешивание твердой фазы и аэрацию. В то же время анаэробные процессы окисления неорганических субстратов, в частности, сульфидов железа медии никеля, слабо изучены. Для раскрытия потенциала анаэробных бактерий и процессов необходимы дополнительные исследования и поиск новых решений.

Медно-никелевые руды Норильского рудного узла характеризуются раз-

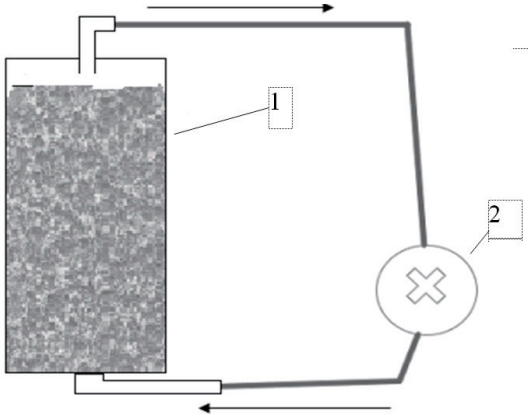



Рисунок 1 – Схема обработки валлериитовой руды в минireакторе. 1- реактор, заполненный твердой фазой (рудой), 2- перистальтический насос в замкнутом контуре прокачки жидкой фазы.

личным минеральным составом, тонкой вкрапленностью рудных минералов между собой и породообразующей составляющей. Одним из упорных как для флотационного обогащения, так и для процессов выщелачивания является минерал валлериит, который в медно-никелевых рудах ассоциируется с халькопиритом, кубанитом, пирротином, пентландитом, пиритом, магнетитом.

В настоящей работе для исследования влияния на выщелачивание рудного сырья в условиях, моделирующих режим in situ, разработаны две установки: одна для выщелачивания валлеритовой руды, вторая – для изучения процессов капиллярного выщелачивания ценных компонентов из хвостов обогащения медно-никелевой руды.

Оценку выщелачивания валлериитовой руды в аноксических условиях проводили в минireакторе с замкнутым контуром прокачки жидкой фазы (рис. 1). В минireактор объемом 20 мл поместили 15 г валлериитовой руды, реактор и подводящие силиконовые трубки заполнили дистиллированной водой до вытеснения воздуха. Процесс вели при нейтральном исходном pH и температуре 20°C в течение 2 недель. Жидкая фаза прокачивалась перистальтическим насосом со скоростью 25 мл/ч. Со временем в минireакторе с замкнутым контуром происходило распределение твердой фазы на три фракции. Основная часть массы твердого находилась в реакторе, и небольшая часть в виде тонкой фракции накопилась в трубке. Из жидкой фазы по окончании процесса путем центрифугирования выделена еще одна небольшая часть.

Исследования по переработке хвостов обогащения медно-никелевой руды проводили в колоннах, моделирующих процесс in situ. Обработку хвостов обогащения медно-никелевой руды проводили по схеме установки капиллярного подъема растворов в приповерхностной зоне аэрации [1]. Высота колонн составляла 430 мм, диаметр 40 мм. В качестве выщелачивающего агента в колоннах использовали воду, растворы перекиси водорода с различной концентрацией. Кроме того, в ряд колонн дополнительно подавали бактерии, предварительно выделенные при накопительном культивировании на хвостах флотационно-

**Таблица 1 – Химический состав хвостов обогащения медно-никелевой руды, %**

| $Al_2O_3$ | CaO | $Cr_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $K_2O$ | MgO | MnO | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $SiO_2$ | $TiO_2$ | Cu | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,0 | 11,0 | 0,04 | 20,2 | 1,39 | 6,52 | 0,22 | 1,43 | 0,15 | 40,7 | 0,78 | 0,11 | 0,15 |

го обогащения медно-никелевой руды, без внесения органических соединений. Вчастьколонн бактерии не вносили, но для стимулирования роста аборигенных видов подавали соли азота и фосфора.

По результатам минералогического изучения в хвостах обогащения из рудных минералов присутствуют пирротин, пентландит, халькопирит, пирит, их доля не превышает 5%. Основу хвостов составляют породообразующие минералы: кварц, полевые шпаты, слюды, пироксены, хлориты, оксиды железа, оливины, минералы глины. Химический состав хвостов приведен в таблице 1.

Исходя из данных о химическом составе хвостов обогащения (табл. 1), которые использованы в эксперименте, следует, что в ходе переработки в жидкую фазу могут выщелачиваться фосфор и калий, как необходимые для бактерий элементы питания. Количественно извлечение этих элементов из минерального субстрата достаточно для поддержания роста аборигенных микроорганизмов в экстенсивных процессах, которые имеют место в рудных массивах, отвалах и хвостохранилищах. Однако для повышения скорости их роста и интенсивности выщелачивания минерального субстрата в колонны дополнительно вносили минеральные соли фосфора, а также азота.

При накопительном культивировании на измельченной валлериитовой руде (крупность -0,5 мм) без внесения органических соединенийтакже были выделены бактерии, использующие ее в качестве единственного ростового субстрата. Эта способность выделенных бактерий подтверждена экспериментально при выщелачивании синтетического валлериита в аэробном и анаэробном режимах [5]. Фактически они

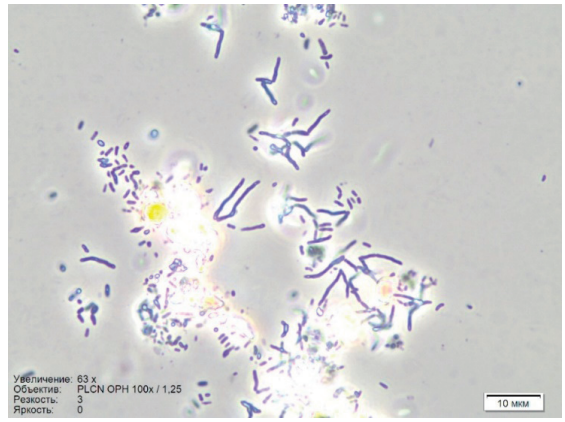



Рисунок 2 – Микрофотографии бактерий в жидкой фазе выщелачивания
(световой микроскоп Olympus B43)

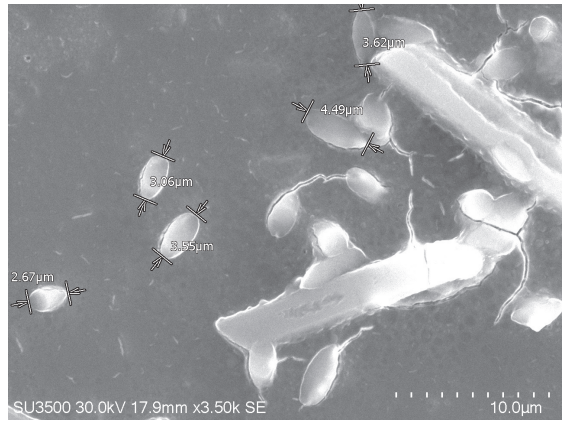



Рисунок 3 – Микрофотографии бактерий в жидкой фазе, отобранной из колонны с концентрацией $H_2O_2$ 10%(сканирующий электронный микроскоп SU3500, Hitachi).

представляют собой смешанную культуру бактерий.

В ходе экспериментов, в колоннах с хвостами обогащения медно-никелевой руды, проводился контроль перехода в жидкую фазу элементов Cu, Ni, Fe, Co, S, Mn. Также периодически отбирались пробы и фиксировали наличие бактерий и простейших в растворах выщелачивания (рис. 2). Присутствие простейших свидетельствует о микроаэрофильных условиях в колоннах.

Через полтора месяца от начала эксперимента в колонне, где выщелачивающим раствором выступал 10% раствор $H_2O_2$,происходило активное выделение

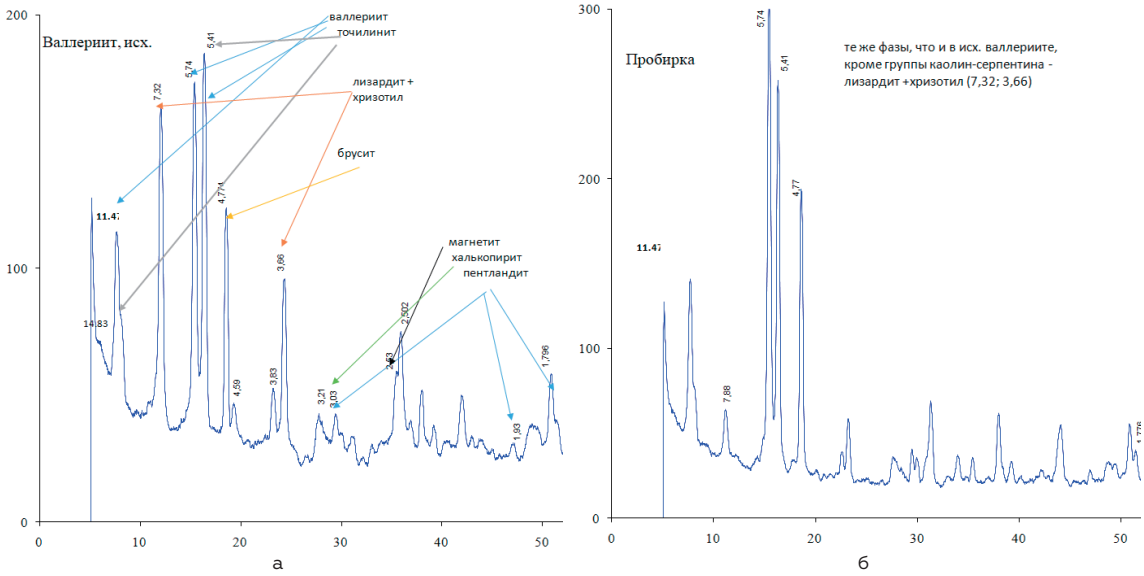



Рисунок 4 – Дифрактограммы исходной валлериитовой руды (а) и обработанной (б) в минireакторе

в жидкую фазу ионов металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), отмечен активный рост аборигенной микрофлоры (рис.3). В колоннах с содержанием пероксида водорода 0,5-1,0% концентрации выщелоченных ионов металлов были ниже в 10-100 раз. Однако заметим, что выщелоченные в жидкую фазу ионы металлов могут переосаждаться в твердую фазу.

В эксперименте с валлериитовой рудой Норильского промрайона бактерии в минireактор не вносили. Предполагалось, что стартовое количество бактерий, ассоциированных с рудным субстратом, в минireакторе имеется. Это подтвердил положительный результат накопления и выделения их традиционными методами микробиологии. В отличие от известных процессов бактериального выщелачивания сульфидных руд, которые идут в строго аэробных условиях, в данном случае бактерии находились в анаэробной среде. Рост микроорганизмов в минireакторе зарегистрирован путем микроскопирования. Поскольку субстратом для размножения бактерий в минireакторе служила только валлериитовая руда, можно сказать, что происходил рост аборигенных бактерий. Через 2 недели в жидкой фазе поданным масс-спектрометрии появились ионы меди (0,5 мг/л) и никеля (0,1 мг/л).

По данным рентгенофазового анализа твердая фаза в минireакторе представляла собой смесь валлериитовой руды измельченной до флотационной крупности (-0,071 мм, 35% от общей массы) и фракцию крупности +0,5 - +1,5 мм. Основные компоненты исходного минерального субстрата - валлериит, точилинит, серпентин—каолиновая группа минералов (лизардит + хризотил) и брусит (рис.4,а). В составе руды находятся также халькопирит, пентландит и др. минералы.

Если исходить из дифрактограммы исходного субстрата (рис. 4, а), содержание серпентин-каолиновой группы минералов было одного порядка с валлериитом. После обработки рудного сы-

рья в течение 2 недель в основной массе минерального сырья, которая находилась в минireакторе, доля минералов этой группы снизилась более чем в 10 раз (рис. 4, б). Рентгенофазовый анализ выделившихся в минireакторе тонких фракций твердой фазы не изменил этот вывод. Заметим, что одной из основных причин низкой обогатимости валлериитовых руд считается присутствие серпентинов.

По приведенным выше данным можно также заключить, что аборигенные бактерии дают значительный вклад в выщелачивание металлов из хвостов обогащения медно-никелевой руды. В целом, полученные в настоящий момент данные по проводимым исследованиям означают, что выщелачивание и вещественное преобразование хвостов обогащения сульфидных руд и подобных объектов, которое идет естественным образом, можно интенсифицировать, используя технологические приемы, такие как введение в массив окислителей, и путем стимулирования роста аборигенной микрофлоры.

Работа выполнена в рамках проекта FWES-2021-0014

## Список литературы

1 Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. Upward capillary leaching // Hydrometallurgy, 2018, Vol. 175, p. 273-277.
2 Vashlaev I. I., Mikhailov A. G., Kharitonova M. Yu., and Sviridova M. L. Vertical Zonality of Nonferrous Metal Salt Settling-Down on Evaporation Barrier // J. Min. Sci., 2019, Vol. 55, № 1, P. 134-141.
3 Li R., Wei D., Wang W., Zhang Y. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts. Bioresource Technology, 2020, Vol. 308, 123302
4 Senko J.M., Dewers T.A., Krumholz L.R. Effect of Oxidation Rate and Fe(II) State on Microbial Nitrate-Dependent Fe(III) Mineral Formation. Appl. Environ. Microbiol. 2005; 71(11): 7172-7177.
5 Карачаров А.А., Борисов Р.В., Михлин Ю.Л., Лихацкий М.Н., Теремова М.И., Гуревич Ю.Л. Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлериитсодержащих материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 300–311. EDN: SJHSOJ

# SIMULATION OF THE IN SITU LEACHING PROCESS OF VALERIITE ORE AND TAILINGS OF COPPER-NICKEL ORE IN THE NORILSK INDUSTRIAL AREA

*Mikhailov A.G.[1], Gurevich Yu.L.[2], Merkulova E.N.[1], Zuev A.E.[1], Teremova M.I.[2], Zhizhaev A.M.[1], Bondarenko G.N.[1], Usmanova N.F.[1]*

[1] ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

[2] FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The inevitable reduction in the reserves of rich ores of non-ferrous metals and the accumulation of products of their processing in tailings containing non-extracted non-ferrous and precious metals causes increased interest in the search for technological solutions for their development. Among the promising approaches are the use of capillary rise of leaching solutions and salting out of non-ferrous metal ions mobilized into the liquid phase [1, 2]. According to various estimates, the annual waste from mining and metallurgical production in Russia is more than 5 billion tons.

Currently, methods of bioleaching of rich ores under aerobic conditions are widely used to extract non-ferrous metals and gold from ores. When processing sulfide ores and tailings in the absence of forced aeration with air and mixing of the solid phase, oxygen mass transfer is limited. In this regard, the intensity of aerobic processes of sulfide oxidation and leaching into the liquid phase of non-ferrous metals decreases and anaerobic processes become promising. Under anaerobic conditions, bacteria multiply using nitrate, oxides of manganese, iron, and sulfate as electron acceptors. The corresponding microbiological processes of denitrification, manganese and iron reduction, and sulfidogenesis are being actively studied. They are scaled up and successfully used to solve the problem of cleaning wastewater and contaminated groundwater from nitrate, oil and oil products [3,4]. Organic compounds serve as electron donors for them.

A number of works have shown that reduced sulfur compounds, such as hydrogen sulfide, elemental sulfur, pyrrhotite, and pyrite, can serve as donors. Carbon sources for bacteria in anaerobic processes are inorganic compounds. However, under such conditions, the rate of anaerobic processes is significantly lower than that of aerobic ones. This disadvantage is compensated by relatively low costs for their implementation - inexpensive carbon sources, electron acceptors and donors, low costs for mixing the solid phase and aeration. At the same time, anaerobic processes of oxidation of inorganic substrates, in particular, iron copper nickel sulfides, are poorly studied. More research and new solutions are needed to unlock the potential of anaerobic bacteria and processes.

Copper-nickel ores of the Norilsk ore cluster are characterized by different mineral composition, fine dissemination of ore minerals between themselves and the rock-forming component. One of the most resistant minerals for both flotation enrichment and leaching processes is the mineral vallerite, which in copper-nickel ores is associated with chalcopyrite, cubanite, pyrrhotite, pentlandite, pyrite, and magnetite.

In this work, to study the effect on the leaching of ore raw materials under conditions simulating the in situ mode,

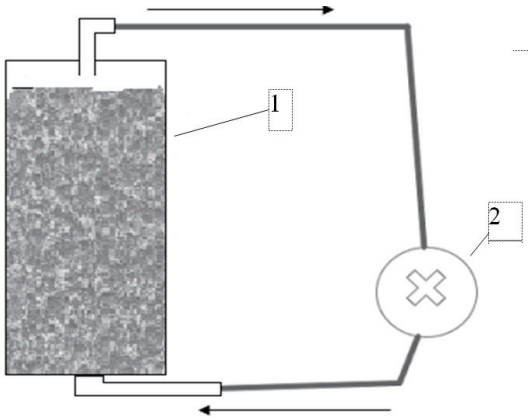



Figure 1 – Scheme of processing vallerite ore in a mini-reactor. 1 - a reactor filled with a solid phase (ore), 2 - a peristaltic pump in a closed loop for pumping the liquid phase.

two installations were developed: one for leaching of vallerite ore, the second for studying the processes of capillary leaching of valuable components from the tailings of copper-nickel ore enrichment.

Valleriite ore leaching under anoxic conditions was evaluated in a minireactor with a closed liquid phase pumping circuit (Fig. 1). 15 g of vallerite ore were placed in a 20-mL mini-reactor, and the reactor and inlet silicone tubes were filled with distilled water until air was forced out. The process was carried out at a neutral initial pH and a temperature of 20°C for 2 weeks. The liquid phase was pumped with a peristaltic pump at a rate of 25 ml/h. Over time, in a mini-reactor with a closed loop, the solid phase was distributed into three fractions. The main part of the mass of the solid was in the reactor, and a small part in the form of a fine fraction accumulated in the tube. From the liquid phase at the end of the process, another small part was isolated by centrifugation.

Studies on the processing of copper-nickel ore tailings were carried out in columns simulating the in situ process. Processing of tailings of copper-nickel ore enrichment was carried out according to the installation scheme for the capillary rise of solutions in the near-surface aeration zone [1]. The height of the columns was 430 mm, the diameter was 40 mm. Water and hydrogen peroxide solutions with various concentrations were used as a leaching agent in the columns. In addition, bacteria previously isolated during accumulation cultivation on the tailings of copper-nickel ore flotation enrichment were additionally fed to a number of columns without introducing organic compounds. Bacteria were not added to some of the columns, but nitrogen and phosphorus salts were supplied to stimulate the growth of native species.

According to the results of a mineralogical study, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, pyrite are present in the tailings of enrichment from ore minerals, their share does not exceed 5%. The tailings are based on rock-forming minerals: quartz, feldspars, micas, pyroxenes, chlorites, iron oxides, olivines, and clay minerals. The chemical composition of the tailings is shown in Table 1.

Based on the data on the chemical composition of tailings (Table 1), which were used in the experiment, it follows that during processing, phosphorus and potassium can be leached into the liquid phase, as nutrients necessary for bacteria. The quantitative extraction of these

**Table 1 – Chemical composition of copper-nickel ore enrichment tailings, %**

| $Al_2O_3$ | CaO | $Cr_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $K_2O$ | MgO | MnO | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $SiO_2$ | $TiO_2$ | Cu | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,0 | 11,0 | 0,04 | 20,2 | 1,39 | 6,52 | 0,22 | 1,43 | 0,15 | 40,7 | 0,78 | 0,11 | 0,15 |

elements from the mineral substrate is sufficient to support the growth of native microorganisms in extensive processes that take place in ore massifs, dumps and tailings. However, to increase the rate of their growth and the intensity of leaching of the mineral substrate, additional mineral salts of phosphorus and nitrogen were added to the columns.

During accumulation cultivation on crushed valleriite ore (size –0.5 mm) without introducing organic compounds, bacteria were also isolated that use it as the only growth substrate. This ability of the isolated bacteria was confirmed experimentally during the leaching of synthetic valerite in aerobic and anaerobic modes [5]. In fact, they are a mixed culture of bacteria.

During the experiments, in columns with copper-nickel ore enrichment tailings, the transition of the elements Cu, Ni, Fe, Co, S, Mn into the liquid phase was carried out. Samples were also periodically taken and the presence of bacteria and protozoa in leaching solutions was recorded (Fig. 2). The presence of protozoa indicates microaerophilic conditions in the columns.

A month and a half after the start of the experiment, in the column, where the leaching solution was a 10% solution of $H_2O_2$, there was an active release of metal ions (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) into the liquid phase, and an active growth of native microflora was noted (Fig. 3). In columns containing 0.5-1.0% hydrogen peroxide, the concentrations of leached metal ions were 10-100 times lower. However, we note that metal ions leached into the liquid phase can be reprecipitated into the solid phase.

In the experiment with valleriite ore from the Norilsk industrial region, bacteria were not introduced into the minireactor. It was assumed that the initial amount of

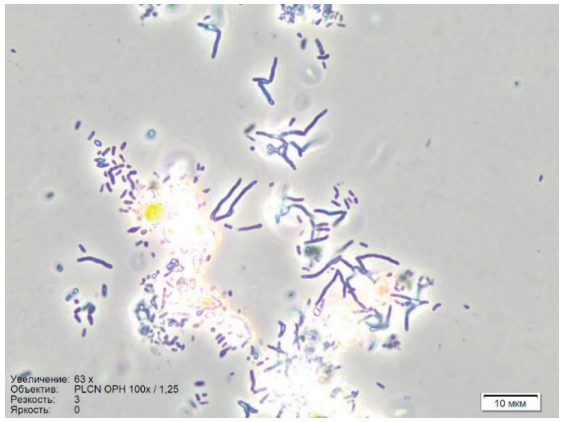



Figure 2 – Micrographs of bacteria in the liquid phase of leaching (light microscope Olympus B 43)

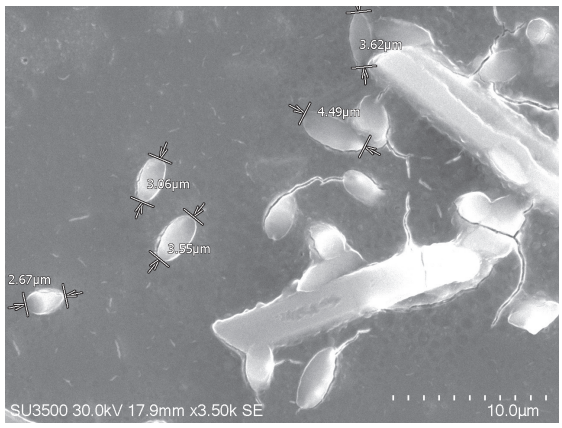



Figure 3 – Micrographs of bacteria in the liquid phase taken from a column with a concentration of H2O2 10% (scanning electron microscope SU3500, Hitachi).

bacteria associated with the ore substrate is present in the minireactor. This was confirmed by the positive result of their accumulation and isolation by traditional methods of microbiology. In contrast to the known processes of bacterial leaching of sulfide ores, which proceed under strictly aerobic conditions, in this case the bacteria were in an anaerobic environment. The growth of microorganisms in the minireactor was recorded by microscopy. Since only vallerite ore served as a substrate for bacterial growth in the minireactor, it can be said that native bacteria grew. After 2 weeks, copper ions (0.5 mg/l) and nickel ions (0.1 mg/l) appeared in the liquid phase given by mass spectrometry.

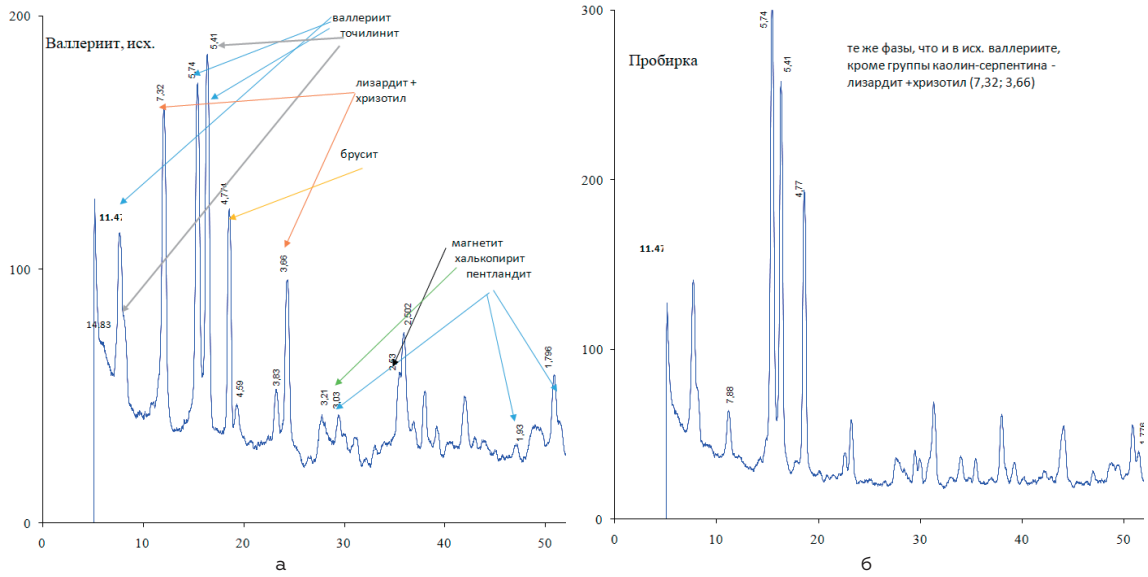



Figure 4 – X-ray diffraction patterns of the original vallerite ore (a) and processed (b) in the minireactor

According to X-ray phase analysis, the solid phase in the mini-reactor was a mixture of vallerite ore crushed to flotation size (–0.071 mm, 35% of the total mass) and a particle size fraction of +0.5 – +1.5 mm. The main components of the initial mineral substrate are vallerite, tochilinite, serpentine–kaolin group of minerals (lizardite + chrysotile) and brucite (Fig. 4a). The ore also contains chalcopyrite, pentlandite, and other minerals.

Based on the diffraction pattern of the original substrate (Fig. 4, a), the content of the serpentine-kaolin group of minerals was of the same order as vallerite. After the processing of ore raw materials for 2 weeks in the bulk of the mineral raw materials, which was in the mini-reactor, the proportion of minerals of this group decreased by more than 10 times (Fig. 4, b). X-ray phase analysis of the fine fractions of the solid phase released in the minireactor did not change this conclusion. Note that one of the main reasons for the low concentration of valleriite ores is the presence of serpentines.

It can also be concluded from the above data that native bacteria make a significant contribution to metal leaching from copper-nickel ore tailings, which occurs naturally, can be intensified using technological methods, such as the introduction of oxidizing agents into the array, and by stimulating the growth of native microflora.

The work was carried out within the framework of the project FWES-2021-0014

## References

1 Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. Upward capillary leaching // Hydrometallurgy, 2018, Vol. 175, p. 273-277.
2 Vashlaev I. I., Mikhailov A. G., Kharitonova M. Yu., and Sviridova M. L. Vertical Zonality of Nonferrous Metal Salt Settling-Down on Evaporation Barrier // J. Min. Sci., 2019, Vol. 55, № 1, P. 134-141.
3 Li R., Wei D., Wang W., Zhang Y. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts. Bioresource Technology, 2020, Vol. 308, 123302
4 Senko J.M., Dewers T.A., Krumholz L.R. Effect of Oxidation Rate and Fe(II) State on Microbial Nitrate-Dependent Fe(III) Mineral Formation. Appl. Environ. Microbiol. 2005; 71(11): 7172-7177.
5 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(2), 300–311. EDN: SJHSOJ

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.362-369

# ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПЫТАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СЕПАРАЦИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД ВЕРХНЕ-КАЙРАКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

***Кулмухамедов Г.К., Лигай А.Б.***
ТОО «Северный Катпар», Караганда, Республика Казахстан
gani.kulmuhamedov@skatpar.kz

ТОО «Северный Катпар» является дочерним зависимым обществом АО «Национальная горнорудная компания Тау-Кен Самрук» и обладает контрактом на вольфрамовое месторождение Верхнее Кайракты. Месторождение входит в тройку крупнейших вольфрамовых месторождений мира с запасами 1 200 000т $WO_3$. Освоение месторождения осложняется из-за низкого содержания вольфрама в руде (0,12-0,14%$WO_3$). Одним из технических решений для улучшения показателей проекта является введение в технологическую схему переработки руды операции предварительного обогащения.

Первая стадия исследований предусматривала испытание рентгенолюминесцентной, рентгенорадиометрической и рентгено-абсорбционной сепарации. Испытания первого метода проводилось на базе НПО «Буревестник» (Санкт-Петербург), второго метода – на базе ОАО «Институт Иргиредмет» (Иркутск), третьего метода – на базе ТОО «Транe Текникк», полномочного представителя компании «Томра Сортинг» на постсоветском пространстве. Для объективности сравнения результатов все 3 испытания проводились на одной партии руды.

Исследования показали, что из-за природных особенностей исследуемой руды (химический и минеральный состав, текстурно-структурные характеристики) наилучшие результаты получаются при использовании рентгено-абсорбционной технологии.

XRT-аппарат фирмы TOMRA обеспечил лучшие результаты относительно 2 других методов. В случае с нашей рудой

**Таблица 1 – Тестирование дубликата пробы в сопоставимых условиях, испытанной ранее в Транe Текникк**

| Класс крупности, мм | Выход хвостов,% | | Содержание в концентрате | | Содержание в хвостах | | Извлечение,% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tomra | HPY | Tomra | HPY | Tomra | HPY | Tomra | HPY |
| -70+30 | 41,92 | 47,72 | 0,169 | 0,14 | 0,033 | 0,031 | 87,69 | 83,19 |
| -30+15 | 65,86 | 51,15 | 0,275 | 0,23 | 0,058 | 0,035 | 71,13 | 86,26 |
| -15+8 | 99,35 | 52,6 | 0,154 | 0,228 | 0,121 | 0,034 | 5,86 | 86,09 |
| -8+0 | Не сорт. | Не сорт. | 0,235 | 0,235 | Не сорт. | Не сорт. | 100* | 100* |
| Итого | 51,8 | 43,68 | 0,197 | 0,197 | 0,063 | 0,028 | 85,73 | 95,48 |

*- класс (-8+0) мм не сортировался и объединялся с концентратом

в его пользу сыграли все его преимущества: высокая рентгеновская плотность вольфрама, обеспечившая контраст на фоне породных элементов, полное просвечивание рудного куска, позволившее обнаруживать отдельные зерна минералов вольфрама внутри куска, а также успехи программистов в технологии искусственного интеллекта и машинного обучения, приведшие к разработке программы распознавания минералов вольфрама по монохроматическому изображению.

Для проведения 2 этапа были привлечены 3 основных китайских компании, производящих XRT- сепараторы: Hao Peng Yu Technology (Ганжоу), Beijing Honest Technology (Пекин), Tianjin Meiteng Technology (Тяньцзин).

Для заверки результатов Тране Текникк и сравнения показателей сепарации фирма Hao Peng Yu Technology провела в сопоставимых условиях тестирование дубликата пробы, испытанной ранее в Тране Текникк. Результаты приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, сепаратор марки HPY Classic 1400 показал существенно лучшие результаты на мелком классе крупности -15 + 8 мм при сопоставимых показателях для более крупных классов. Для успешной сепарации мелкого класса требуется либо детектор с большей разрешительной способностью (с большей плотностью пикселей), либо использование алгоритма разделения, отличного от алгоритма Томра.

После заверки результатов Тране Текникк были проведены исследования по сепарации рядовых, бедных и забалансовых руд месторождения, результаты которых приведены в таблице 2.

Как видно из этих данных, все сорта руд допускают эффективную рентгеновскую сортировку с получением обогащенного продукта, пригодного

**Таблица 2 – Исследования по сепарации рядовых, бедных и забалансовых руд месторождения Верхнее Кайракты**

| Класс крупности, мм | Содержание,% | | | Сквозной выход хвостов,% | Извлечение,% |
|---|---|---|---|---|---|
| | Исх. руда | Концентрат | Хвосты | | |
| Забалансовая руда | | | | | |
| +10-30 | 0,064 | 0,19 | 0,023 | 75,55 | 72,9 |
| +30-60 | 0,066 | 0,109 | 0,014 | 45,68 | 90,37 |
| Перечистка концентрата | | | | | |
| +10-30 | 0,16 | 0,22 | 0,03 | 84,19 | 72,86 |
| +30-60 | 0,109 | 0,13 | 0,019 | 53,42 | 88,1 |
| Рядовая руда | | | | | |
| +10-30 | 0,109 | 0,188 | 0,036 | 33,79 | 83,1 |
| +30-60 | 0,127 | 0,181 | 0,027 | 40,87 | 92,44 |
| Перечистка концентрата | | | | | |
| +10-30 | 0,188 | 0,24 | 0,043 | 64,21 | 78,11 |
| +30-60 | 0,181 | 0,21 | 0,035 | 47,3 | 85,8 |

для последующей флотационной переработки. По мере снижения содержания вольфрама в исходной руде для сохранения высокого извлечения требования к содержанию в отвальных хвостах и к качеству сепарации ужесточаются. Для получения из бедных и забалансовых руд концентрата, содержащего более 0,2% $WO_3$, требуется перечистка концентрата.

Отдельно следует отметить результаты для забалансовых руд, переработка которых позволяет сократить коэффициент вскрыши до 0,14т/т руды, существенно снизить объём вскрышных работ на месторождении и повысить запасы вольфрама, обеспечивая сырьем работу будущего комбината далеко за пределы текущего столетия.

С целью выяснения возможности применения рентгеновских сепараторов других производителей было проведено тестирование руды на аппаратах компаний Beijing Honest Technology и Tianjin Meiteng Technology. Результаты приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, все аппараты показывают приблизительно одинаковые очень хорошие результаты. С учетом мелкого, не сортируемого класса -10+0 мм можно ожидать степени извлечения более 94%. Разница состоит в разной декларируемой производительности сепараторов, а также в содержаниях вольфрама в продуктах сепарации, что обусловлено особенностями конструкции детектора и алгоритма обработки рентгеновского образа рудного куска, исходных настроек программы.

Полупромышленные испытания проводились на керновой пробе рядовой руды, массой 37 тонн, на базе исследовательского центра Hao Peng Yu Technology. Представительность композитной пробы обеспечивалась выбором точек заложения скважин в пределах проектного карьера с учетом данных детальной разведки. Таблица 4 содержит результаты полупромышленных испытаний.

Выход хвостов во время испытаний составил 35.79%, содержание в концентрате $WO_3$= 0,19%, в хвостах $WO_3$=0,029%, извлечение $WO_3$=92,18%,

**Таблица 3 – Тестирование руды на аппаратах компаний Beijing Honest Technology и Tianjin Meiteng Technology**

| Класс крупности, мм | Содержание,% | | | Сквозной выход хвостов,% | Извлечение,% |
|---|---|---|---|---|---|
| | Исх. руда | Концентрат | Хвосты | | |
| Beijing Honest Technology | | | | | |
| +10-60 | 0,128 | 0,19 | 0,02 | 36,2 | 94,36 |
| Tianjin Meiteng Technology | | | | | |
| +10-30 | 0,125 | 0,182 | 0,021 | 35,55 | 94,02 |
| +30-60 | 0,13 | 0,181 | 0,018 | | 95,67 |

Таблица 4 – Результаты полупромышленных испытаний

| № теста | Класс крупности, мм | Выход хвостов, % | Компонент | Содержание,% | | | Извлечение % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | в концентрате | в хвостах | в исх. руде | |
| 1 | +10-60 | 32.95 | $WO_3$ | 0.180 | 0.023 | 0.128 | 94.09 |
| | | | Mo | 0.0075 | 0.0049 | 0.0066 | 75.70 |
| | | | Bi | 0.0280 | 0.0040 | 0.0201 | 93.44 |
| 2 | +10-60 | 33.38 | $WO_3$ | 0.140 | 0.026 | 0.102 | 91.49 |
| | | | Mo | 0.0073 | 0.0048 | 0.0065 | 75.22 |
| | | | Bi | 0.0180 | 0.0050 | 0.0137 | 87.78 |
| 3 | +10-60 | 35.63 | $WO_3$ | 0.200 | 0.034 | 0.141 | 91.40 |
| | | | Mo | 0.0073 | 0.0035 | 0.0059 | 79.03 |
| | | | Bi | 0.0280 | 0.0050 | 0.0198 | 91.01 |
| 4 | +10-60 | 39.56 | $WO_3$ | 0.250 | 0.030 | 0.163 | 92.72 |
| | | | Mo | 0.0073 | 0.0057 | 0.0067 | 66.17 |
| | | | Bi | 0.0220 | 0.0055 | 0.0155 | 85.94 |
| 5 | +10-60 | 36.95 | $WO_3$ | 0.180 | 0.030 | 0.125 | 91.10 |
| | | | Mo | 0.0074 | 0.0038 | 0.0061 | 76.87 |
| | | | Bi | 0.0340 | 0.0076 | 0.0242 | 88.42 |

Mo=74,52%, Bi=89,52%. По результатам полупромышленных испытаний был разработан технологический регламент для проектирования цеха предварительного обогащения вольфрамовой руды Верхне-Кайрактинского месторождения.

Успешные испытания рентгеновской сепарации позволяют авторам с оптимизмом смотреть на перспективы освоения Верхне-Кайрактинского месторождения.

Исследование рентгеновской сепарации вольфрамовой руды также показывает, что китайские сепараторы не уступают аппаратам Томра Сортинг и даже превосходят их по некоторым параметрам (качество сепарации, производительность, цена,) вследствие большого опыта их применения на китайских вольфрамовых обогатительных фабриках.

# STUDIES AND TESTS OF X-RAY SEPARATION OF TUNGSTEN ORES OF UPPER KAIRAKTY DEPOSIT

***Kulmukhamedov G.K., Ligai A.B.***
North Katpar LLP, Karaganda, Republic of Kazakhstan
gani.kulmuhamedov@skatpar.kz

North Katpar LLP is a subsidiary of Tau-Ken Samruk National Mining Company JSC and holds the contract for the Upper Kairakty tungsten deposit. The deposit is one of the three largest tungsten deposits in the world with reserves of 1,200,000 tons of WO3. Development of the deposit is complicated due to low tungsten content in the ore (0.12-0.14% WO3). One of the technical solutions to improve the project performance is the introduction of a preliminary beneficiation operation into the ore processing procedure.

The first stage of research involved testing of X-ray luminescence, X-ray-radiometric and X-ray-absorption separation. The first method was tested on the basis of scientific and production enterprise "Burevestnik" (St. Petersburg); the second method - on the basis of Irgiredmet Institute JSC (Irkutsk); the third method - on the basis of Thrane *Teknikk* LLP, the authorized representative of Tomra Sorting Company. In order to compare the results objectively, all 3 tests were conducted on the same batch of ore.

Studies have shown that due to the natural features of the studied ore (chemical and mineral composition, textural and structural features) the best results are obtained using X-ray absorption technology.

XRT-device of TOMRA-company provided the best results in comparison with other methods. In the case of our ore, all its advantages played in its favor i.e. high X-ray density of tungsten, which provided contrast against the background of rock elements; full illumination of the ore piece, which allowed to detect individual grains of tungsten minerals inside the piece as well as the success of IT specialists in the artificial intelligence and machine learning technologies, which led to the development of a program for recognizing tungsten minerals from a monochromatic image.

Three major Chinese companies producing XRT separators were engaged to conduct Stage 2 i.e. Hao Peng Yu Technology (Ganzhou), Beijing Honest Technology (Beijing), Tianjin Meiteng Technology (Tianjin).

Table 1

| Size class, mm | Tails yield,% | | Content in concentrate, % | | Content in tails,% | | Recovery,% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tomra | HPY | Tomra | HPY | Tomra | HPY | Tomra | HPY |
| -70+30 | 41,92 | 47,72 | 0,169 | 0,14 | 0,033 | 0,031 | 87,69 | 83,19 |
| -30+15 | 65,86 | 51,15 | 0,275 | 0,23 | 0,058 | 0,035 | 71,13 | 86,26 |
| -15+8 | 99,35 | 52,6 | 0,154 | 0,228 | 0,121 | 0,034 | 5,86 | 86,09 |
| -8+0 | Unsorted | Unsorted | 0,235 | 0,235 | Unsorted | Unsorted | 100* | 100* |
| Total | 51,8 | 43,68 | 0,197 | 0,197 | 0,063 | 0,028 | 85,73 | 95,48 |

*- grade (-8+0) mm was not sorted and combined with concentrate

In order to certify the results of Thrane *Teknikk* and to compare the separation performance, Hao Peng Yu Technology tested a duplicate of the sample tested earlier in Thrane *Teknikk* under comparable conditions. The results are summarized in Table 1.

As can be seen from the table, the HPY Classic 1400 separator performed significantly better for the fine size class -15+8mm, with comparable results for the larger classes. Successful separation of fine grades requires either a detector with a higher resolution (higher pixel density) or the use of a separation algorithm other than the Tomra algorithm.

Following Thrane Teknikk's certification of the results, separation studies were carried out on the row, poor and off-balance ores of the deposit with results summarized in Table 2.

As can be seen from these data, all ore grades allow efficient X-ray sorting to obtain enriched product suitable for subsequent flotation processing. As the tungsten content in the source ore decreases, the requirements to the content in the tailings and to the quality of separation become stricter in order to maintain high recovery. In order to obtain concentrate containing more than 0.2% WO3 from poor and off-balance ores, concentrate refining is required.

The results for off-balance ores, the processing of which makes it possible to reduce the stripping ratio to 0.14t/t ore, significantly reduce the volume of stripping works at the deposit and increase tungsten reserves, providing raw materials for the operation of the future combine far beyond the current century, should be separately noted.

In order to find out the possibility of using X-ray separators of other manufacturers, the ore was tested on the devices of Beijing Honest Technology and Tianjin Meiteng Technology. The results are summarized in Table 3.

Table 2

| Size class, mm | Content, % | | | Ejected tailings yield, % | Recovery, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | Raw ore | Concentrate | Tails | | |
| Off-balance ore | | | | | |
| +10-30 | 0,064 | 0,19 | 0,023 | 75,55 | 72,9 |
| +30-60 | 0,066 | 0,109 | 0,014 | 45,68 | 90,37 |
| Concentrate refining | | | | | |
| +10-30 | 0,16 | 0,22 | 0,03 | 84,19 | 72,86 |
| +30-60 | 0,109 | 0,13 | 0,019 | 53,42 | 88,1 |
| Ordinary ore | | | | | |
| +10-30 | 0,109 | 0,188 | 0,036 | 33,79 | 83,1 |
| +30-60 | 0,127 | 0,181 | 0,027 | 40,87 | 92,44 |
| Concentrate refining | | | | | |
| +10-30 | 0,188 | 0,24 | 0,043 | 64,21 | 78,11 |
| +30-60 | 0,181 | 0,21 | 0,035 | 47,3 | 85,8 |

Table 3

| Size class, mm | Content, % | | | Ejected tailings yield, % | Recovery, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | Raw ore | Concentrate | Tails | | |
| Beijing Honest Technology | | | | | |
| +10-60 | 0,128 | 0,19 | 0,02 | 36,2 | 94,36 |
| Tianjin Meiteng Technology | | | | | |
| +10-30 | 0,125 | 0,182 | 0,021 | 35,55 | 94,02 |
| +30-60 | 0,13 | 0,181 | 0,018 | | 95,67 |

**Table 4 – contains the semi-industrial test results.**

| Test No. | Size class, mm | Ejectedtailings yield, % | Component | Content, % | | | Recovery % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | in concentrate | in tails | in raw ore | |
| 1 | +10-60 | 32.95 | **$WO_3$** | 0.180 | 0.023 | 0.128 | 94.09 |
| | | | **Mo** | 0.0075 | 0.0049 | 0.0066 | 75.70 |
| | | | **Bi** | 0.0280 | 0.0040 | 0.0201 | 93.44 |
| 2 | +10-60 | 33.38 | **$WO_3$** | 0.140 | 0.026 | 0.102 | 91.49 |
| | | | **Mo** | 0.0073 | 0.0048 | 0.0065 | 75.22 |
| | | | **Bi** | 0.0180 | 0.0050 | 0.0137 | 87.78 |
| 3 | +10-60 | 35.63 | **$WO_3$** | 0.200 | 0.034 | 0.141 | 91.40 |
| | | | **Mo** | 0.0073 | 0.0035 | 0.0059 | 79.03 |
| | | | **Bi** | 0.0280 | 0.0050 | 0.0198 | 91.01 |
| 4 | +10-60 | 39.56 | **$WO_3$** | 0.250 | 0.030 | 0.163 | 92.72 |
| | | | **Mo** | 0.0073 | 0.0057 | 0.0067 | 66.17 |
| | | | **Bi** | 0.0220 | 0.0055 | 0.0155 | 85.94 |
| 5 | +10-60 | 36.95 | **$WO_3$** | 0.180 | 0.030 | 0.125 | 91.10 |
| | | | **Mo** | 0.0074 | 0.0038 | 0.0061 | 76.87 |
| | | | **Bi** | 0.0340 | 0.0076 | 0.0242 | 88.42 |

As can be seen from Table 3, all the devices show approximately the same very good results. In view of the fine, unsorted grade of -10+0 mm, a recovery rate of more than 94% can be expected. The difference is in the different declared productivity of the separators, as well as in the tungsten content in the separation products, which is due to the peculiarities of the detector design and the algorithm of processing the X-ray image of the ore piece, the initial settings of the program.

Semi-industrial tests were carried out on a 37-tonne core sample of ordinary ore at the Hao Peng Yu Technology Research Center. The representativeness of the composite sample was ensured by the selection of drill hole locations within the project open pit based on detailed exploration data.

Tailings yield during the tests amounted to 35.79%; the content in concentrate $WO_3$= 0.19%, in tailings $WO_3$=0.029%; extraction of $WO_3$=92.18%, Mo=74.52%, Bi=89.52%. According to the results of semi-industrial tests, the technological regulations for the design of the Preliminary beneficiation Plant of Upper Kairakty tungsten ore were developed.

Successful tests of X-ray separation allow the authors to be optimistic about the prospects for the development of the Upper Kairakty deposit.

The study of X-ray separation of tungsten ore also shows that Chinese separators are not inferior to Tomra Sorting devices and even surpass them in some parameters (quality of separation, productivity, price) due to extensive experience of their application at Chinese tungsten concentrators.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.370-382

# К ВОПРОСУ ЭКСТРАКЦИИ ЗОЛОТА В РАСПЛАВЛЕННЫЙ СВИНЕЦ

***Чекушин М.В.**, Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Марченко Н.В.*
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия,
aurumntc@gmail.com

Исследование связано с изучением условий глубокого и избирательного извлечения золота из твердых материалов в расплавленный свинец.

Известный и применяемый в настоящее время процесс переработки сульфидных свинцовых концентратов имеет целью выделение самостоятельной фазы – металлического свинца и ошлакования сопутствующих компонентов [1]. Плавильному переделу предшествует окисление сульфидных компонентов концентратов с образованием оксидов. В задачу плавки входит восстановление свинца из оксидов углеродсодержащими реагентами. При этом получают равномерно распределенный по расплаву дисперсный металлический свинец, коллектирующий золото и серебро, присутствующие в исходном материале. Коллекторные свойства свинца по отношению к золоту чрезвычайно высоки, что обеспечивает возможность глубокого его извлечения в указанную фазу (более 99 %). Эффективность процесса подтверждается использованием метода в аналитической практике [2].

Представленные результаты исследований извлечения металла в расплавленный свинец из золотосодержащих промпродуктов проводили в интервале температур 350–500 °С при контакте твердого измельченного перерабатываемого материала в системе расплав свинца – твердый золотосодержащий материал – расправленная щелочь (NaOH), при механическом перемешивании системы лопастной мешалкой (200–500 об/мин) с накапливанием золота в расплавленном свинце.

Задача исследований состояла в определении условий глубокого и избирательного извлечения золота в свинцовый коллектор.

## Методика исследований

В качестве объектов исследований были взяты хвосты магнитной сепарации обогатительной фабрики (ЗМ) с содержанием золота 1762 г/т (спектр размеров частиц ЗМ чрезвычайно широкий – от 3 до 0,01 мм). Исследуемый материал подвергали измельчению при отношении Т:Ж = 1:0,8 с получением продукта, содержащего 60 % класса минус 0,1 мм.

Опыты по экстракции проводили в трехфазной системе:

- металлический свинец («Ч»);
- каустическая сода, прокаленная («Ч»);
- измельченный золотосодержащий материал.

Для исключения пыления на стадии загрузки навеску концентрата перемешивали с 5%-м водным раствором щелочи при Т:Ж = 1:0,5 с получением однородной системы, которую сушили при температуре 120–150 °С.

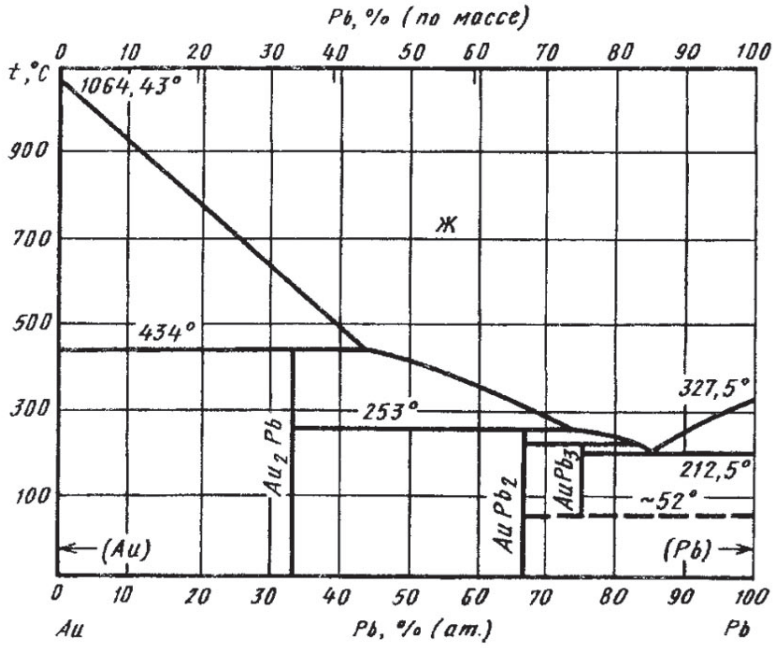



Рисунок 1 – Диаграмма растворимости в системе свинец – золото [4]

Конструкция установки для проведения опытов описана в [3]. В стальную реторту, помещаемую в шахту электропечи, загружали требуемые количества свинца и щелочи. Содержимое реторты расплавляли и разогревали до заданной температуры, включали перемешивание и через загрузочный люк подавали спек (щелочь – 3М), постепенно в течение 10 минут.

Экстракцию проводили при заданных температурах (350–500 °С) и при интенсивности перемешивания системы 200–500 об/мин. После завершения процесса мешалку отключали, систему отстаивали в течение 20–40 минут. Содержимое реторты выливали в изложницу и охлаждали, остывший плав направляли на выщелачивание в горячей воде. Твердожидкую систему фильтровали с промывкой осадка. Свинцовый сплав и высушенный осадок взвешивали и анализировали на содержание золота пробирным методом с весовым окончанием.

## Обсуждение результатов

Метод концентрирования золота в свинце известен давно и широко используется при переработке, в том числе золотосодержащего свинцового сырья, а также в аналитической практике пробирного концентрирования благородных металлов при анализе различных материалов минерального, вторичного сырья и промпродуктов.

Исследования диаграмм растворимости двухкомпонентной системы Au-Pb (рис. 1) позволили подтвердить уникальную способность свинца к растворению в нем металлического золота. Ориентировочные данные о растворимости золота в интервале температур 350–550 °С свидетельствуют о том, что при 350 °С она составляет около 40 %, при 450 °С – 60 % и при 550 °С – 66 % [4].

Образующиеся при растворении металлов интерметаллические соединения $Au_xPb_y$ отличаются высокой устойчи-

востью и растворимостью в свинцовых расплавах. Расплав свинца отличается высокой избирательностью по отношению к указанному металлу. Таким образом важнейшей характеристикой исследуемой системы свинец-золото является возможность получения сплавов с высоким содержанием целевого компонента. Сама по себе сущность предлагаемого состоит в возможности многократного использования навески свинца при переработке нескольких партий исходного золотосодержащего материала с накапливанием золота в сплаве.

Следует отметить, что технологичность процесса зависит от введения в систему третьей фазы, индифферентной к свинцу, в качестве которой предложено использовать расплав каустической соды (NaOH).

Подтверждением возможности экстракции золота в расплавленный свинец являются результаты опытов в системе Pb – ЗМ – NaOH при массовом отношении 1:1:1, температуре системы 350 °С, продолжительности контакта фаз 10 мин и интенсивности перемешивания лопастной мешалкой 200 об/мин, когда удалось обеспечить извлечение металла около 35 %.

Соответственно, в задачи дальнейших исследований входило:

- оценка влияния гидродинамической обстановки в реакторе, а также температуры на показатели процесса глубокого извлечения золота;
- определение растворимости свинца в щелочном расплаве в присутствии кислорода воздуха и ее влияние на извлечение;
- - оценка влияния совокупности указанных факторов на показатели процесса.

Исследование гидродинамической обстановки в аппарате с участием свинца и щелочи проводили при весовом отношении компонентов, равном 1, когда температура процесса была 350 и 500 °С при скорости перемешивания 200–500 об/мин и различной продолжительности процесса.

Из табл.1 следует, что в интервале продолжительности контакта фаз 15–90 мин, извлечение свинца в щелочную фазу заметно возрастает с

**Таблица 1 – Извлечение свинца в щелочной плав, % (химические потери и дисперсный металл)**

| *T*, °С | *n*, об/мин | τ, мин | Извлечение свинца в щелочной плав, % |
|---|---|---|---|
| 350 | 200 | 15 | 0,15 |
| | 200 | 30 | 0,32 |
| | 200 | 60 | 0,47 |
| | 200 | 90 | 0,99 |
| | 500 | 60 | 1,10 |
| | 500 | 90 | 1,61 |
| 500 | 200 | 60 | 2,87 |
| | 200 | 90 | 3,11 |
| | 500 | 90 | 4,08 |

0,15 до 0,99 %. В условиях изменения температуры системы с 350 до 500 °С при продолжительности контакта фаз 60 мин и скорости вращения мешалки 200 об/мин, извлечение свинца в щелочной плав соответственно увеличилось с 0,47 до 2,87 %. Изменение интенсивности перемешивания с 200 до 500 об/мин при температуре системы 350 °С, приводит к возрастанию растворимости свинца в щелочи с 0,47 до 1,0 %.

Из полученных данных следует, что растворимость свинца в щелочной среде весьма существенна, что в какой-то степени должно влиять на показатели экстракции.

Результаты исследований подтвердили необходимость снижения температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности контакта фаз для уменьшения степени перехода свинца в щелочь. В условиях, когда температура системы составляет 350 °С при скорости вращения мешалки 200 об/мин извлечение свинца в щелочной расплав зависит от продолжительности контакта фаз (15–90 мин) и в указанном временном промежутке закономерно возрастает с 0,15 до 0,97 %. Повышение интенсивности перемешивания до 500 об/мин также способствует увеличению растворимости свинца.

Кроме растворения свинца в щелочной среде имеет место накапливание в ней весьма тонких металлических включений металла. Последнее можно исключить увеличением продолжительности отстаивания фаз до 45–50 мин. Замечено, что в указанных условиях содержание дисперсного свинца в щелочной фазе незначительное (меньше 0,5 %).

Сущность явления растворения свинца в щелочи состоит в протекании окислительных реакций, связанных с участием растворенного в плаве кислорода воздуха с поверхностью металлического свинца с образованием оксида металла, который активно взаимодействует со щелочью с образованием плюмбита натрия:

$$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O \qquad (1)$$

Предположение о химизме взаимодействия свинца со щелочью нашло подтверждение. Введение в расплав щелочи сульфида натрия в количестве до 5 % от массы NaOH, участвующей в процессе, обеспечило снижение потерь свинца, которые при температуре системы 500 °С, скорости вращения мешалки 200 об/мин и продолжительности контакта фаз 60 мин составили 0,3–0,5 % против 3,11 без участия восстановителя.

Опыты по экстракции золота в свинцовый коллектор проводили с участием производственного объекта – хвостов магнитной сепарации россыпей, прошедших механическую обработку с полученными вышеприведенными результатами.

Вводимая в экстракционную систему каустическая сода в расплавленном состоянии выполняет функцию условно индифферентной технологической среды для перерабатываемого золотосодержащего материала. Следует отметить, что щелочь также способствует разрушению химических соединений, которыми представлена золотоносная составляющая с обнажением поверхности экстрагируемых частиц.

Положительное влияние щелочи на экстракцию золота из сульфидных соединений обусловлено разложением последних в соответствии с известной реакцией, включающей диспропорционирование серы [3].

Опыты по оптимизации использования щелочи в системе ЗМ : NaOH базировались на необходимости формирования жидкотекучей механической смеси в заданных температурных условиях, что было достигнуто при массовом отношении указанных компонентов, равном 1 при температуре 350 °С.

**Таблица 2 – Влияние совокупности факторов на показатели экстракции золота в расплавленный свинец**

| № | ЗМ : *NaOH* : *Pb* | *T*, °С | *n*, об/мин | τ, мин | Извлечение золота в свинец, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 20 | 27,1 |
| 2 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 30 | 35,0 |
| 3 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 40 | 47,0 |
| 4 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 80 | 65,0 |
| 5 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 100 | 72,3 |
| 6 | 50 : 50 : 50 | 400 | 200 | 20 | 89,1 |
| 7 | 50 : 50 : 50 | 400 | 200 | 40 | 99,9 |
| 8 | 50 : 50 : 50 | 450 | 200 | 20 | 89,9 |
| 9 | 50 : 50 : 50 | 450 | 200 | 30 | 99,9 |
| 10 | 50 : 50 : 50 | 500 | 200 | 10 | 99,9 |
| 11 | 50 : 50 : 50 | 500 | 300 | 15 | 99,7 |
| 12 | 75 : 50 : 50 | 450 | 200 | 40 | 91,1 |

**Таблица 3 – Остаточные содержания золота в «хвостах» экстракции”**

| № | *T*, °С | *n*, об/мин | τ, мин | Остаточное содержание золота в хвостах, г/т |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 350 | 200 | 20 | 281 |
| 2 | 350 | 200 | 30 | 145 |
| 3 | 350 | 200 | 40 | 108 |
| 4 | 350 | 200 | 80 | 80 |
| 5 | **350** | **200** | **100** | **37** |
| 6 | 400 | 200 | 20 | 100 |
| 7 | **400** | **200** | **40** | **8,8** |
| 8 | 450 | 200 | 20 | 7,6 |
| 9 | **450** | **200** | **30** | **5,1** |
| 10 | 500 | 200 | 10 | 4,0 |
| 11 | **500** | **200** | **40** | **0,45** |

Ограничение регулируемого интервала интенсивности перемешивания 200–300 об/мин, обусловлено необходимостью исключения значительного диспергирования расплавленного свинца, а также образования оксидных пленок на его поверхности, затрудняющих экстракцию металла.

Исследовали влияние совокупности факторов на показатели извлечения золота в свинцовый коллектор, когда:

- весовое соотношение 3М : *NaOH* : *Pb* составляло 50÷100 : 50 : 30;
- скорость перемешивания фаз –200 и 300 об/мин;
- интервал температур от 350 до 500 °С;
- продолжительность перемешивания фаз от 20 до 100 мин.

Результаты исследований приведены в табл. 2 и 3.

Рекомендуемый для работы температурный интервал 450–500 °С, когда глубокое извлечение золота обеспечивает содержание его в хвостах на уровне 0,23–0,55 г/т.

Изменение весового соотношения компонентов экстракционной системы 3М : *NaOH* : *Pb*, до 75 : 50 : 50, то есть увеличение количества твердого3М в системе представляется нецелесообразным, так как приводит с существенному возрастанию ее вязкости.

Проведены опыты, связанные с многократным участием коллектора (свинца) в переработке указанного материала, поступающего на экстракцию золота. Предположение о такой возможности опирается на результаты многочисленных опытов, подтверждающие исключение механических потерь свинца от операции к операции. Показана возможность непосредственного возвращения щелочи в процесс на уровне 94–96 %. Следует подчеркнуть, что потери щелочи не превышают 2,5–3 % от введенной, так как после промывки хвостов экстракции от щелочи, растворы направляют на отпаривание воды с возвратом твердого в процесс.

В соответствии со сказанным проведены 10 циклов экстракции с участием указанного золотосодержащего материала при соотношении фаз 3М : *NaOH* : *Pb*, равном 50 : 50 : 50. Свинцовый сплав после каждого цикла сливали в изложницу и затем возвращали в экстракционный процесс. Щелочной плав, содержащий частицы твердого, отстаивали в реакторе. Осветленную часть возвращали в процесс. «Сгущенный» продукт сливали в изложницу и охлаждали, затем выщелачивали в воде. Компенсацию потерь щелочи со «сгущенным» продуктом осуществляли за счет введения свежего реагента в эквивалентной массе (около 5 % от исходного количества). После выщелачивания «сгущенного» продукта, пульпу фильтровали, твердую часть направляли на пробирный анализ, раствор упаривали с возвращением сухой щелочи в процесс.

Экстракцию проводили при весовом отношении 3М : *NaOH* : *Pb*, равном 50 : 50 : 50, при температуре 500 °С, интенсивности перемешивания 200 об/мин. Продолжительность каждого цикла составляла 30 мин.

Установлено, что остаточное содержание золота в хвостах экстракции не превышает 0,3–0,5 г/т. При этом идет последовательное возрастание содержания металла в сплаве. После десятого цикла оно достигло 17592 г/т, что подтверждает эффективность предлагаемого метода. Полученный после завершения

многократного использования свинца в экстракционном процессе отвальный кек в среднем содержал 0,2–0,4 г/т золота. Потери свинца в операции составляют 0,15–0,2 % от его массы и не являются безвозвратными.

## Выводы

1. Высокая растворимость золота в свинце в интервале температур 350–550 °С предполагает многократное использование его на переделе концентрирования металла в условиях его экстракции в системе «твердое – расплав свинца».

2. Установлена возможность эффективного концентрирования золота в свинцовом расплаве в интервале температур 450–500 °С.

3. Эффективность процесса обеспечивается помимо температуры, активным механическим перемешиванием системы (200–300 об/мин), включающей золотосодержащий материал, щелочь и свинец.

4. Экспериментально подтверждена возможность глубокого извлечения золота в свинцовый расплав (коллектор) с получением хвостов – твердого материала с остаточным содержанием извлекаемого металла на уровне 0,25–0,4 г/т.

## Список литературы


1 Тарасов, А.В. Производство цветных металлов и сплавов [Текст]. Справочник в 3-х томах. Т. 2. Производство тяжелых цветных металлов / А.В. Тарасов – М.: Металлургия, 2001. –– 408 с.

2 Суворовская, Н.А. Технический анализ в цветной металлургии [Текст] / Н.А. Суворовская, В.И. Титов, В.М. Бродская и др. – М.: Металлургиздат, 1957. – 567 с.

3 Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов. – Красноярск: КрИЖТ ИрГУПС, 2011. – 324 с.

4 Хансен, М. Структуры двойных сплавов [Текст] / М. Хансен, К. Андерко. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.

# ON THE ISSUE OF EXTRACTION OF GOLD INTO MOLTEN LEAD

*Chekushin M.V., Chekushin V.S., Oleynikova N.V., Marchenko N.V.*
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Siberian Federal University», Krasnoyarsk, Russia,
aurumntc@gmail.com

The research involves studying the conditions for deep and selective extraction of gold from solid materials into molten lead.

The well-known and currently used process for processing sulfide lead concentrates is aimed at isolating an independent phase - metallic lead and slagging of accompanying components [1]. The smelting stage is preceded by the oxidation of the sulfide components of the concentrates with the formation of oxides. The task of smelting is to reduce lead from oxides using carbon-containing reagents. In this case, dispersed metallic lead is uniformly distributed throughout the melt, collecting gold and silver present in the source material. The collector properties of lead in relation to gold are extremely high, which makes it possible to deeply extract it in the specified phase (more than 99%). The efficiency of the process is confirmed by the use of the method in analytical practice [2].

The presented results of studies of the extraction of metal into molten lead from gold-containing middlings were carried out in the temperature range of 350–500 °C with contact of solid crushed processed material in the system molten lead – solid gold-bearing material – straightened alkali (NaOH), with mechanical stirring of the system with a paddle mixer (200–500 rpm) with accumulation of gold in molten lead.

The objective of the research was to determine the conditions for deep and selective extraction of gold into a lead reservoir.

## Research methodology

The objects of study were magnetic separation tailings from an enrichment plant (MP) with a gold content of 1762 g/t (the range of SM particle sizes is extremely wide - from 3 to 0.01 mm). The material under study was crushed at a ratio of T:L = 1:0.8 to obtain a product containing 60% of the class minus 0.1 mm.

Extraction experiments were carried out in a three-phase system:

- metal lead («Ch»);
- caustic soda, calcined («C»);
- crushed gold-bearing material.

To avoid dusting at the loading stage, a sample of the concentrate was mixed with a 5% aqueous solution of alkali at T:L = 1:0.5 to obtain a homogeneous system, which was dried at a temperature of 120–150 °C.

The design of the experimental setup is described in [3]. The required quantities of lead and alkali were loaded into a steel retort placed in the shaft of the electric furnace. The contents of the retort were melted and heated to a given temperature, stirring was turned on, and sinter (alkali - ZM) was fed through the loading hatch, gradually over 10 minutes.

Extraction was carried out at specified temperatures (350–500 °C) and at a system stirring intensity of 200–500 rpm. After the process was completed, the stirrer was turned off, and the system was allowed to settle for 20–40 minutes. The contents of the retort were poured into the mold and cooled; the cooled melt was sent for leaching in hot water. The solid-liquid system was

filtered and the precipitate was washed. The lead alloy and the dried sediment were weighed and analyzed for gold content by the fire assay method with a gravimetric ending.

## The discussion of the results

The method of concentrating gold in lead has been known for a long time and is widely used in processing, including gold-containing lead raw materials, as well as in the analytical practice of assay concentration of precious metals in the analysis of various mineral materials, secondary raw materials and industrial products.

Studies of the solubility diagrams of the two-component Au-Pb system (Fig. 1) made it possible to confirm the unique ability of lead to dissolve metallic gold in it. Approximate data on the solubility of gold in the temperature range 350–550 °C indicate that at 350 °C it is about 40%, at 450 °C – 60% and at 550 °C – 66% [4].

Intermetallic compounds $Au_xPb_y$ formed during the dissolution of metals are characterized by high stability and solubility in lead melts. The lead melt is highly selective with respect to the specified metal. Thus, the most important characteristic of the lead-gold system under study is the possibility of producing alloys with a high content of the target component. The very essence of the proposal is the possibility of reusing a sample of lead when processing several batches of the original gold-containing material with the accumulation of gold in the alloy.

It should be noted that the manufacturability of the process depends on the introduction into the system of a third phase, indifferent to lead, for which it is proposed to use molten caustic soda (NaOH).

The possibility of extracting gold into molten lead is confirmed by the results of experiments in the Pb – ZM – NaOH system at a mass ratio of 1:1:1, a system temperature of 350 °C, a phase contact duration of 10 min and a mixing intensity with a paddle mixer of 200 rpm, when it was possible to ensure metal recovery is about 35%.

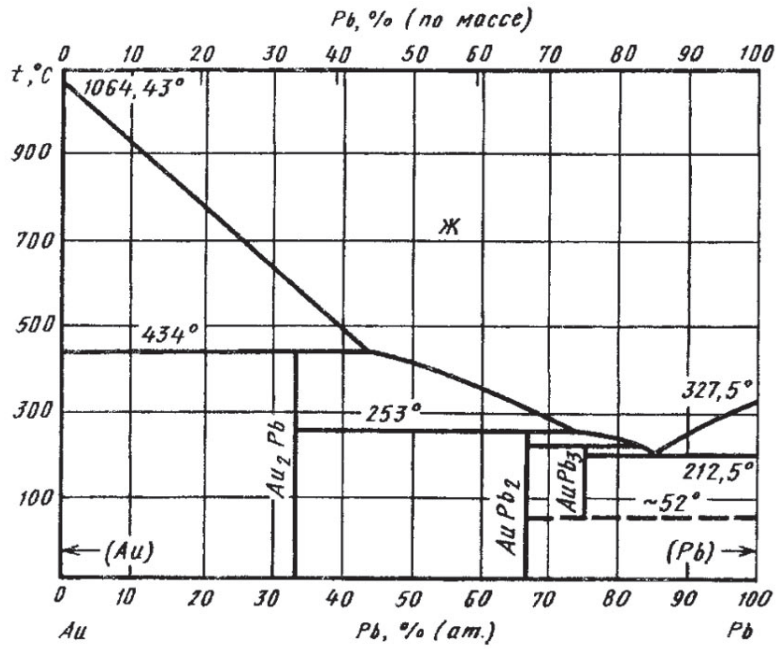



Figure 1 – Solubility diagram in the lead – gold system [4]

Accordingly, the objectives of further research included:

- assessment of the influence of the hydrodynamic situation in the reactor, as well as temperature, on the performance of the process of deep gold extraction;
- determination of the solubility of lead in an alkaline melt in the presence of atmospheric oxygen and its effect on extraction;
- assessment of the influence of the combination of these factors on process indicators.

The study of the hydrodynamic situation in the apparatus with the participation of lead and alkali was carried out at a weight ratio of the components equal to 1, when the process temperature was 350 and 500 °C with a stirring speed of 200–500 rpm and different process durations.

From Table 1 it follows that in the phase contact duration range of 15–90 min, the extraction of lead into the alkaline phase increases noticeably from 0.15 to 0.99%. When the system temperature changed from 350 to 500 °C with a phase contact duration of 60 min and a stirrer rotation speed of 200 rpm, the extraction of lead into the alkaline melt increased accordingly from 0.47 to 2.87%. Changing the stirring intensity from 200 to 500 rpm at a system temperature of 350 °C leads to an increase in the solubility of lead in alkali from 0.47 to 1.0%.

From the data obtained it follows that the solubility of lead in an alkaline medium is very significant, which to some extent should affect the extraction performance

The research results confirmed the need to reduce the temperature, mixing intensity and duration of phase contact to reduce the degree of transition of lead into alkali. Under conditions when the system temperature is 350 °C at a stirrer speed of 200 rpm, the extraction of lead into the alkaline melt depends on the duration of phase contact (15–90 min) and in the specified time interval naturally increases from 0.15 to 0.97% . Increasing the stirring intensity to 500 rpm also helps to increase the solubility of lead.

In addition to the dissolution of lead in an alkaline medium, there is an accumulation of very thin metallic inclusions in it. The latter can be eliminated by increasing the duration of phase settling to 45–50 minutes.

**Table 1 – Extraction of lead into alkaline malt, % (chemical losses and dispersed metal)**

| *T*, °C | *n*, rpm | τ, min | Extraction of lead into alkaline melt, % |
|---|---|---|---|
| 350 | 200 | 15 | 0,15 |
| | 200 | 30 | 0,32 |
| | 200 | 60 | 0,47 |
| | 200 | 90 | 0,99 |
| | 500 | 60 | 1,10 |
| | 500 | 90 | 1,61 |
| 500 | 200 | 60 | 2,87 |
| | 200 | 90 | 3,11 |
| | 500 | 90 | 4,08 |

It was noted that under these conditions the content of dispersed lead in the alkaline phase is insignificant (less than 0.5%).

The essence of the phenomenon of lead dissolution in alkali is the occurrence of oxidative reactions associated with the participation of air oxygen dissolved in the melt with the surface of metal lead with the formation of metal oxide, which actively interacts with the alkali to form sodium plumbite:

$$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O \quad (1)$$

The assumption about the chemical interaction of lead with alkali was confirmed. The introduction of sodium

**Table 2 – Influence of a combination of factors on the extraction of gold into molten lead**

| № | 3M : *NaOH* : *Pb* | *T*, °C | *n*, rpm | τ, min | Extraction of gold into lead, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 20 | 27,1 |
| 2 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 30 | 35,0 |
| 3 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 40 | 47,0 |
| 4 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 80 | 65,0 |
| 5 | 50 : 150 : 50 | 350 | 200 | 100 | 72,3 |
| 6 | 50 : 50 : 50 | 400 | 200 | 20 | 89,1 |
| 7 | 50 : 50 : 50 | 400 | 200 | 40 | 99,9 |
| 8 | 50 : 50 : 50 | 450 | 200 | 20 | 89,9 |
| 9 | 50 : 50 : 50 | 450 | 200 | 30 | 99,9 |
| 10 | 50 : 50 : 50 | 500 | 200 | 10 | 99,9 |
| 11 | 50 : 50 : 50 | 500 | 300 | 15 | 99,7 |
| 12 | 75 : 50 : 50 | 450 | 200 | 40 | 91,1 |

**Table 3 – Residual gold content in extraction "tails"**

| № | *T*, °C | *n*, rpm | τ, min | Residual gold content in tailings, g/t |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 350 | 200 | 20 | 281 |
| 2 | 350 | 200 | 30 | 145 |
| 3 | 350 | 200 | 40 | 108 |
| 4 | 350 | 200 | 80 | 80 |
| 5 | **350** | **200** | **100** | **37** |
| 6 | 400 | 200 | 20 | 100 |
| 7 | **400** | **200** | **40** | **8,8** |
| 8 | 450 | 200 | 20 | 7,6 |
| 9 | **450** | **200** | **30** | **5,1** |
| 10 | 500 | 200 | 10 | 4,0 |
| 11 | **500** | **200** | **40** | **0,45** |

sulfide into the alkali melt in an amount of up to 5% of the mass of NaOH involved in the process ensured a reduction in lead losses, which at a system temperature of 500 °C, a stirrer rotation speed of 200 rpm and a phase contact duration of 60 min amounted to 0.3– 0.5% versus 3.11 without the participation of a reducing agent.

Experiments on the extraction of gold into a lead reservoir were carried out with the participation of a production facility - tailings of magnetic separation of placers, which underwent mechanical processing with the above results obtained.

Caustic soda introduced into the extraction system in a molten state performs the function of a conditionally indifferent technological medium for the processed gold-bearing material. It should be noted that alkali also contributes to the destruction of chemical compounds that represent the gold-bearing component, exposing the surface of the extracted particles.

The positive effect of alkali on the extraction of gold from sulfide compounds is due to the decomposition of the latter in accordance with the known reaction, including the disproportionation of sulfur [3].

Experiments to optimize the use of alkali in the ZM:NaOH system were based on the need to form a fluid mechanical mixture under given temperature conditions, which was achieved with a mass ratio of these components equal to 1 at a temperature of 350 °C.

The limitation of the adjustable stirring intensity range to 200–300 rpm is due to the need to eliminate significant dispersion of molten lead, as well as the formation of oxide films on its surface, which impede metal extraction.

We investigated the influence of a combination of factors on gold recovery rates in a lead reservoir when:

- the weight ratio of 3M : NaOH : Pb was 50÷100: 50: 30;
- phase mixing speed –200 and 300 rpm;
- temperature range from 350 to 500 °C;
- duration of phase mixing from 20 to 100 minutes.

The research results are given in table. 2 and 3.

The recommended temperature range for operation is 450–500 °C, when deep gold extraction ensures its content in the tailings at a level of 0.23–0.55 g/t.

Changing the weight ratio of the components of the extraction system ZM : NaOH : Pb, to 75: 50: 50, that is, increasing the amount of solid ZM in the system seems impractical, since it leads to a significant increase in its viscosity.

Experiments were carried out involving the repeated participation of a collector (lead) in the processing of the specified material supplied for gold extraction. The assumption of this possibility is based on the results of numerous experiments confirming the exclusion of mechanical losses of lead from operation to operation. The possibility of direct return of alkali to the process at a level of 94–96% has been shown. It should be emphasized that the loss of alkali does not exceed 2.5–3% of the input, since after washing the extraction tailings from alkali, the solutions are sent for water stripping with the return of solids to the process.

In accordance with the above, 10 extraction cycles were carried out with the participation of the specified gold-containing material at a phase ratio of 3M : NaOH : Pb equal to 50 : 50 : 50. The lead

alloy after each cycle was poured into the mold and then returned to the extraction process. The alkaline melt containing solid particles was settled in the reactor. The clarified part was returned to the process. The «thickened» product was poured into a mold and cooled, then leached in water. Compensation for losses of alkali with the «condensed» product was carried out by introducing a fresh reagent in an equivalent mass (about 5% of the original amount). After leaching the "condensed" product, the pulp was filtered, the solid part was sent for assay analysis, the solution was evaporated with the return of dry alkali to the process.

Extraction was carried out at a weight ratio of 3M : NaOH : Pb equal to 50 : 50 : 50, at a temperature of 500 °C, and a stirring intensity of 200 rpm. The duration of each cycle was 30 minutes.

It has been established that the residual gold content in the extraction tailings does not exceed 0.3–0.5 g/t. In this case, there is a consistent increase in the metal content in the alloy. After the tenth cycle, it reached 17592 g/t, which confirms the effectiveness of the proposed method. The dump cake obtained after the repeated use of lead in the extraction process was completed contained, on average, 0.2–0.4 g/t gold. Lead losses in the operation amount to 0.15–0.2% of its mass and are not irreversible.

## Conclusions

1. The high solubility of gold in lead in the temperature range of 350–550 °C suggests its repeated use at the metal concentration stage under the conditions of its extraction in the «solid – molten lead» system.

2. The possibility of effective concentration of gold in a lead melt in the temperature range of 450–500 °C has been established.

3. The efficiency of the process is ensured, in addition to temperature, by active mechanical stirring of the system (200–300 rpm), including gold-bearing material, alkali and lead.

4. The possibility of deep extraction of gold into a lead melt (collector) with the production of tailings - solid material with a residual content of extracted metal at the level of 0.25–0.4 g/t was experimentally confirmed.

## References


1 Tarasov, A.V. Production of non-ferrous metals and alloys [Text]. Directory in 3 volumes. T. 2. Production of heavy non-ferrous metals / A.V. Tarasov – M.: Metallurgy, 2001. –– 408 p.

2 Suvorovskaya, N.A. Technical analysis in non-ferrous metallurgy [Text] / N.A. Suvorovskaya, V.I. Titov, V.M. Brodskaya and others - M.: Metallurgizdat, 1957. - 567 p.

3 Chekushin V.S., Oleynikova N.V. Alkaline smelting in the processes of recovery and extraction of heavy non-ferrous metals. – Krasnoyarsk: KrIZhT IrGUPS, 2011. – 324 p.

4 Hansen, M. Structures of binary alloys [Text] / M. Hansen, K. Anderko. - M.: Metallurgizdat, 1962. - 608 p.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.383-393

УДК 669.713.7

# ДЕАРСЕНИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

***Васюнина Н.В.[1], Дружинин К.Е.[2], Бакшеев С.П., Бурдакова Е.А.[1], Дубова И.В.[1], Суставов Г.А.[1]***

[1]ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

[2] ООО «Индаст-ПРО», г. Красноярск, Россия

glebsustavov@mail.ru

Важной задачей в технологии комплексной переработки полупродуктов металлургического производства является удаление, обезвреживание, захоронение или использование мышьяка. Промышленное использование мышьяка и его соединений не превышает 1,5% от количества, поступившего с сырьем на предприятия цветной металлургии, а обезвреживание или захоронение мышьяковых продуктов ввиду высокой их токсичности связано с большими затратами. Основное количество мышьяка поступает на предприятия отрасли с медными и золотосодержащими концентратами – 52,4% от всего количества.

В современных условиях увеличения объемов производства меди горнодобывающая промышленность вынуждена вовлекать в переработку труднообогатимое мышьяксодержащее (арсенопиритное) сырье и как сопутствующий компонент извлекать мышьяк из недр в составе добываемых руд или из различных медьсодержащих отходов обогатительных или металлургических производств. Такими отходами являются лежалые хвосты Солнечного ГОКа, обогащение которых с получением медного концентрата началась в последние годы компанией ООО «Геопроминвест». В используемом сырье для получения медного концентрата мышьяк в основном представлен в форме арсенопирита. Несмотря на подавление мышьяка реагентом-депрессором в схеме селективной флотации, содержание мышьяка в медном концентрате гораздо выше, чем требуется согласно ГОСТ Р 52998-2008 (менее 0,6 %). Задачами работы является проведение деарсенизации медного концентрата низкотемпературным обжигом с полученими мышьяксодержащего сульфидного продукта 3 (и более) класса опасности, разработка вариантов направления его возможного использования (кроме захоронения продукта).

Мероприятия позволят значительно снизить содержание мышьяка в продукте, избежать использование флотореагентов-депрессоров мышьяка на основе цианокомплексов (W-1), повысить добавочную стоимость медного концентрата.

На данный момент известно около двухсот мышьяксодержащих минералов. Из них промышленное значение имеют арсенопирит – FeAsS, лёллингит – $FeAs_2$, а также аурипигмент – $As_2S_3$ и реальгар – $As_4S_4$ [1, 2]. Опасность для человека представляют соединения мышьяка в хвостохранилищах обогатительных фабрик, а также отходах металлургического производства (пыль, шламы, шлаки) [3, 4]. При контакте сое-

динений мышьяка с грунтовыми водами и почвой (pH 5-9) неизбежно нарушаются нормы экологической безопасности, при этом разные соединения мышьяка обладают совершенно разной растворимостью в воде. Растворимость оксидных форм мышьяка существенно выше растворимости сульфидов, так, растворимость $As_2O_3$ составляет 18,5 г/л, в то время как $As_2S_3$ – 0,5 мг/л. Очевидно, что для предотвращения растворения мышьяка в грунтовых водах необходимо принимать меры по его переводу в формы, имеющие меньшую растворимость [5], что требует внедрение комплексных технологий переработки сырья с переводом мышьяка в малотоксичные продукты или минералоподобные соединения и их безопасное захоронение.

В связи с изложенным, на металлургических предприятиях существует проблема обезвреживания твердых мышьяксодержащих отходов I-II класса опасности. Согласно требованиям к захоронению отходов (СанПиН 2.1.3684-21) на полигоны ТКО допускается принимать отходы III-IV классов опасности.

Известно, что сульфиды мышьяка при достижении их максимальной устойчивости к воздействию окружающей среды могут иметь III класс опасности. Характеристиками устойчивости сульфидных соединений в природной среде являются их растворимость в воде и окисляемость на воздухе. Окислению наиболее подвержены порошкообразные сульфиды. Практически не подвергаются окислению сульфиды, представленные в виде компактных монолитных блоков. Стекловидные сульфиды мышьяка являются наименее токсичными его соединениями, они нерастворимы в воде и концентрированной соляной кислоте.

В литературе выявлены различные способы обезвреживания токсичных мышьяксодержащих отходов [6-8]: сплавление мелкодисперсных мышьяковистых сульфидных осадков с элементной серой; перевод несульфидных отходов в плавленые сульфидные; плавка арсенатных кальциевых отходов после рафинирования чернового свинца на железомышьяковистую шпейзу; сульфидно-купоросная обработка хвостов обогащения мышьяксодержащих руд; введение различных отходов в бетонные и другие твердеющие смеси; термическая обработка арсенатнокальциевых отходов в присутствии извести; сплавление отходов со шлаками и спекание их с инертными наполнителями; механохимическая обработка мышьяксодержащих отвальных хвостов в присутствии добавок. Кроме того, предложено обезвреживание малотоннажных мышьяксодержащих отходов при загрузке их на пирометаллургические стадии крупнотоннажного производства и захоронение.

Изучение физико-химических свойств различных свойств различных видов исходного сульфидно-мышьяковистого сырья металлургического передела позволяет разделить его на две существенно различающихся по химическому и фазовому составу группы:

- материалы, в которых сера, мышьяк и железо представлены в основном природными сульфидными минералами;
- материалы условных отвалов прошлых лет, промпродукты металлургического передела собственного и смежных производств с различной степенью окисленности серы и мышьяка до сульфатов, арсенатов и их ком-

плексных соединений (сульфидно-кварцевые промпродукты, хвосты, шламы, ила, пыли и так далее).

Определение химического, минерального и фазового состава характерных проб исследуемых материалов показало, что в зависимости от вида пиродуктов обогащения, в том числе поступающих на доводку, содержание серы, мышьяка и железа колеблется в широких пределах, достигая 20-40% по железу и сере, 10-25% по мышьяку. Основная масса серы, мышьяка и железа представлена пиритом, арсенопиритом и леннингитом при весовом отношении пирита к сумме леллингита с арсенопиритом не менее единицы, причем основным мышьяксодержащим минералом, как показывают результаты химанализа мономинеральных проб, является арсенопирит. Содержание пирротина колеблется в пределах 1,5-6,5 %. Содержание сульфатной серы не превышает 0,3-0,5 %. Олово в основном представлено касситеритом, содержание станнина не превышает 0,1-0,2 %. Медь, свинец, висмут и цинк представлены сульфидными минералами. Основные минералы пустой породы – лимонит, карбонаты, турмалин и кварц. Исходя из данных о минеральном, химическом и фазовом составе материалов, общие закономерности физико-химических превращений, составляющих шихты, в процессе деарсенизирующего обжига могут быть описаны на основе анализа поведения системы «железо - мышьяк - сера - кислород - углерод – олово» в зависимости от температуры и соотношения компонентов. Анализ процессов, наиболее вероятных в указанной системе с участием природных сульфидных минералов, показывает, что при нагревании материала свыше 450-500 °С без доступа кислорода они диссоциируют с выделением элементарной серы и мышьяка:

$$Fe_nS_{n+1} \longrightarrow nFeS + 1/2S_2\uparrow \quad (1)$$

$$FeAsS \longrightarrow FeS + 1/4As_4\uparrow \quad (2)$$

$$FeAs_2 \longrightarrow FeAs + 1/4As_4\uparrow \quad (3)$$

Равновесное давление паров достигает значений, близких к атмосферному, при температурах 650-700 °С. Образующиеся арсениды и сульфиды железа практически не разлагаются при дальнейшем повышении температуры вплоть до температуры плавления, в связи с чем дальнейшее удаление мышьяка, связанного в арсенид железа, в заметных количествах за счет диссоциации маловероятно. В то же время выделяющаяся при диссоциации пирита сера может играть роль сульфидизатора мышьяковистых минералов с одновременной отгонкой как металлического, так и сульфидного мышьяка по суммарным реакциям:

$$2FeAs_2 + 4FeS_2 \rightarrow \longrightarrow 6FeS + 1/2As_4S_4\uparrow + 1/2As_4\uparrow \quad (4)$$

$$2FeAsS + 2FeS_2 \longrightarrow 4FeS + 1/2As_4S_4\uparrow \quad (5)$$

Упругость пара тетрасульфида мышьяка достигает, по данным разных исследователей, 1 атм. при 550-660 °С. Сопоставление упругостей пара металлического мышьяка и его тетрасульфида показывает, что он может быть отогнан из смеси лелленгита, арсенопирита и стехиометрического количества пирита по реакциям (4-5) при нагревании материала до температур 550-600 °С. При этом сера может быть не менее чем на 66-75 % извлечена в огарок. Реакции окисления

минералов и продуктов их диссоциации характеризуются большими отрицательными значениями свободной энергии Гиббса во всем, практически приемлемом, по условиям оплавления исходных материалов, диапазоне температур обжига и могут интенсивно протекать при введении в систему кислорода. Таким образом, для предотвращения окисления мышьяка в процессе сульфидизирующего обжига либо получения металлического мышьяка необходимо определить оптимальные режимные условия обжига с получением медного концентрата с содержанием мышьяка не более требуемого и получением преимущественно сульфидсодержащих возгонов.

Известно множество способов переработки тонких мышьяксодержащих отходов [9-13]. Материалы, которые содержат более 5 % As и не содержат других летучих компонентов, подвергают обжигу при температуре 550-700 °С [9]. В этих условиях основная часть мышьяка (80-90 %) отгоняется в виде оксида мышьяка $As_2O_3$. Описан метод с предварительным добавлением к обжигаемому материалу до 10 % угольной мелочи и сульфидизатора (пирита) с целью предотвращения образования высших оксидов мышьяка $As_2O_5$ и ускорения отгонки низших [10]. Процесс переработки включает в себя восстановительную плавку с подшихтовкой магнитной фракции клинкера и флюсов с переводом мышьяка в водонерастворимый шлак. Авторы смогли добиться 40 % перехода мышьяка в шлак (содержание до 0,5 %), путем регулировки восстановительного потенциала. При этом извлечение меди в штейн составило 91-92 %, а содержание ее в шлаке 0,8-0,9 %. Штейн содержал, %: 30-40 Cu, 20- 25 Pb; 4-5 As.

Удаление мышьяка свинцово-цинкового и других производств описано в работе [11]. Мышьяксодержащий сульфидный концентрат смешивают с углеродсодержащим материалом в количестве 7-10 % от массы шихты и 2-4 % мелочи металлургического кокса, выдерживают при температуре 150-350 °С в течение 10-15 минут. Введение одновременно углерода, имеющегоо значительно большее, по сравнению с серой и мышьяком, сродство к кислороду, должно приводить к практически полному и преимущественному его связыванию в окислы углерода, а отгонка мышьяка при этом также должна протекать в зависимости от соотношения сульфидных минералов как по реакциям (1-3), так и (4-5). Расчеты показали, что переход в газовую фазу мышьяка в виде сульфида по реакциям сульфидирования возможен уже при температуре выше 400-500 °С. Разложение избыточного пирита завершается при 675 °С. Заметное окисление сульфидов в интервале температур 600-800 °С становится возможным лишь при мольных отношениях кислорода к углероду, превышающих 2. Сульфидирование олова в интервале мольных отношений кислорода к углероду 0:1,0 возможно с 500-600 °С, однако увеличение указанного соотношения до 1,25 предотвращает образование сульфида олова даже при 800 °С. Обжиг и отгонку осуществляют при температуре 500-600 °С в течение 35-45 минут в присутствии кислорода воздуха, а полученный газообразный мышьяк конденсируют в растворе гидроксида кальция.

В работе [12] представлен способ удаления мышьяка из окисленных промпродуктов, включающий сульфидирование серой при 300-350 °С и отгонку мышьяка обжигом при 500-700 °С. Стадию сульфидирования ведут при тео-

ретическом расходе серы, необходимом для полного сульфидирования оксидов цветных металлов, кроме мышьяка. Затем мышьяк отгоняют окислительным обжигом, пропуская воздух через слой непрерывно опускающихся гранул просульфидированной пыли, с одновременным десульфидированием мышьяка в газовой фазе при массовом соотношении сероводорода к мышьяку 0,4-0,5.

Одним из перспективных способов перевода мышьяка в сульфидную форму, является обжиг арсенопиритных руд при температуре 500-650 °С, серосодержащими агентами. В работе [13] описывается исследование кинетики деарсенизации арсенопиритного концентрата и образования сульфидов мышьяка в атмосфере перегретого водяного пара, процесс обжига проводился в трубчатом реакторе (при температуре 330-830 °С), а пиритный концентрат служил в качестве сульфидизатора мышьяка.

Химический анализ огарка на содержание мышьяка осуществляли стандартным гипосульфидным методом, фотометрически, по окраске коллоидного раствора. В результате термодинамического моделирования обжига системы FeAsS-$FeS_2$-$H_2O$ в интервале температур 330-830 °С в зависимости от расхода $FeS_2$ и $H_2O$ на 1 моль FeAsS установлено, что при взаимодействии 1 моля арсенопирита с 1 молем пирита и воды при температуре 330 °С мышьяк выделяется в конденсированной фазе в форме металлического мышьяка. Увеличение температуры обжига до 530 °С приводит к разложению пирита до пирротина и сульфидизации в парогазовой среде мышьяка до его тетрасульфида ($As_4S_4$): в возгонах содержание $As_4S_4$ составляет 24,5%. Металлический мышьяк не обнаружен. Мышьяк, помимо тетрасульфида, в газовой фазе представлен в виде $As_4$ (0,3%), $As_4O_6$ (0,2%). При температуре обжига 630 °С содержание тетрасульфида мышьяка снижается (до 16,8%). Дальнейшее увеличение температуры до 830 °С приводит к уменьшению содержания образующегося сульфида мышьяка. Установлено, что для практически полного превращения мышьяка из 1 моля арсенопирита в сульфидную форму 1 моля пирита недостаточно. Увеличение количества сульфидизатора до 1,5 моля приводит к выделению мышьяка в сульфидных формах при температуре 630-680 °С. Сульфиды мышьяка представлены трисульфидом до 70% ($As_2S_3$) в конденсированной фазе и тетрасульфидом до 30% ($As_4S_4$) в возгонах. При увеличении температуры до 730 °С конденсированная фаза трисульфида мышьяка исчезает. Мышьяк полностью возгоняется в виде $As_4S_4$, AsS и $As_4$. Увеличение количества сульфидизатора несколько расширяет температурный диапазон существования трисульфида $As_2S_3$(К) (от 630 до 730 °С). Увеличение количества молей воды влияет на образование трисульфида мышьяка, который при избыточном содержании воды не образуется. Таким образом, согласно работе [34] при 630 °С мышьяк возгоняется в виде тетрасульфида. Сульфидизация токсичных форм мышьяка при условии диссоциации арсенопирита возможна в гетерогенном процессе продуктом термического разложения пирита - серой.

В данной работе проведен деарсенизирующий обжиг в шнековой печи в инертной среде (газ-носитель – аргон) мышьяксодержащих сульфидных медных концентратов. Минеральный анализ пробы показал, что материал представлен преимущественно сульфидными минералами, среди которых

наиболее распространены халькопирит, пирротин, арсенопирит, сфалерит и пирит. В резко подчиненных количествах в пробе присутствуют галенит, висмутин, самородный висмут, станнин, буланжерит, кубанит и ковеллин. Минералами-концентраторами меди в концентрате являются халькопирит (в основном), кубанит, ковеллин, станнин, сульфаты Fe-Cu. Минералом-концентратором мышьяка является арсенопирит, присутствующий в концентрате в виде свободных обломочных частиц размером 50-100 мкм. Для арсенопирита характерна тесная ассоциация с минералами висмута, которые образуют в сульфиде мышьяка субмикроскопические включения, а также халькопирита, золота и серебра. По результатам рентгеноспектрального анализа преобладающими компонентами в пробе концентрата являются, железо, сера и медь с содержанием 30,18; 16,32; 18,07 соответственно. В подчиненном количестве присутствуют кремний, составляющий 1,62%, а также цинк, мышьяк, и свинец – 1,24 %; 1,54 % и 0,98 % соответственно. Согласно данным рентгенофазового состава в пробе зафиксировано высокое содержание карбоната железа и магнетита, а также сульфата свинца. Согласно Мёссбауэровскому анализу существует вероятность небольшого замещения серы атомами мышьяка в халькопирите.

Результаты ДТА, проведенного в инертной атмосфере на термоанализаторе SDTQ600, показывают, что заметная скорость возгонки медного концентрата в инертной атмосфере происходит при температурах выше 500 °С, наибольшая скорость возгонки наблюдается в диапазоне температур 500-650 °С.

При температуре свыше 500 °С начинают разлагаться сульфиды и карбонаты железа, а также сульфат свинца с образованием сульфида свинца. Реакция разложения сульфата свинца, а также избыточная окисленность поверхности медного концентрата по данным минералогического анализа приводит к окислению $As_4$ и сульфидов мышьяка с образованием оксидов мышьяка. Также возможно прямое взаимодействие выделяющегося серного ангидрида с арсенопиритом. Действительно, даже в герметичной системе с нейтральной атмосферой в возгонах при обжиге рассматриваемого сырья фиксируется арсенолит ($As_2O_3$).

Для предотвращения появления оксидных форм мышьяка в возгонах необходимо либо вводить в шихту различные восстановители (углерод, CO), либо сульфидизаторы (элементную серу, пирит), либо смесь восстановителя и сульфидизатора.

В работе оценивалось влияние повышение температуры T от 500 до 650 °С при продолжительностях обжига τ, равных 30, 60 и 90 мин, анализировалось влияние введения в шихту элементной серы и бурого угля.

Относительные потери массы огарка в диапазоне температур 500-650 °С при различной продолжительности процесса увеличиваются экспоненциально, при этом потери массы при температуре 600 °С при продолжительности обжига 30, 60 и 90 мин составляют 3%, 4,3% и 5,6 % соответственно. Это косвенно указывает на торможение процесса деарсенизации при разложении арсенопирита.

Возгоны во время обжига в основном конденсировались в холодной зоне трубчатой печи (температура в данной зоне колебалась в диапазоне 120-170 °С), в конденсаторе и на фильтре АФА-ВП. Возгоны

собирались с разных участков с последующим анализом их фазового состава. Данные анализов показывают распределение фаз между возгонами, отобранными в разных точках, сравнительно одинаковое в пределах ошибки анализа.

Содержание мышьяка в огарках с повышением температуры в диапазоне 500-650 °С снижается по степенному закону, однако при этом на процесс деарсенизации очевидно оказывают влияние лимитирующие факторы: содержание мышьяка в огарке ниже 0,5 % при продолжительности обжига 30 мин достигается только при температурах выше 650 °С, при продолжительности 60 мин – при температурах выше 580-600 °С. При продолжительности обжига 90 мин при температуре 600 °С содержание мышьяка в огарке снизилось до 0,15 %.

Извлечение мышьяка в возгоны экспоненциально увеличивается с повышением температуры, при этом при продолжительности обжига 30 мин в диапазоне температур 500-600 °С извлечение в возгоны растет с 19 до 65 %, при 60 мин – с 30 до 85 %, при 90 мин при 600 °С извлечение мышьяка в возгоны составляет 93 %.

Возгоны мышьяка представлены смесью соединений: $As_2O_3$, $As_4S_3$ и $As_4S_4$ – в различных соотношениях. Наблюдается следующая тенденция: при повышении температуры от 500 до 600 °С доля сульфидов мышьяка увеличивается с 20 до 57 % при продолжительности обжига 30 мин, с 29 до 69 % при продолжительности обжига 60 мин и составляет 84 % при 600 °С и продолжительности обжига 90 мин. Также отмечается тенденция увеличения доли реальгара в возгонах с увеличением температуры и продолжительности процесса. При 600 °С и продолжительности обжига 90 мин доля реальгара составила 83,5 % (значения могут сильно варьироваться с учетом того, что рентгенофазовый анализ является полуколичественным).

При деарсенизации медного концентрата имеются лимитирующие факторы, которые снижают скорость и полноту процесса. Возможно, это связано с растворением меди, кобальта, никеля, висмута и серебра в структуре арсенопирита и замещением ими атомов железа. На эту возможность косвенно указывает минералогический анализ пробы концентрата, который показал ассоциацию арсенопирита с халькопиритом, кобальтом, никелем, висмутом и серебром.

Растворение меди, висмута и серебра в арсенопирите при разложении последнего приводит к образованию соответствующих арсенидов. Арсениды меди и серебра являются тугоплавкими устойчивыми соединениями, арсенид висмута – легкоплавким, образующим при обжиге спекательную фазу, тем самым замедляющую процесс деарсенизации. Замещения серы атомами мышьяка в халькопирите согласно Мёссбауэровскому анализу может также привести к большим кинетическим затруднениям процесса деарсенизации, требуя увеличение его продолжительности и температуры обжига.

Получен состав возгонов с большой долей содержания арсенолита, небольшой долей реальгара и отсутствием аурипигмента. Для получения возгонов преобладающего сульфидного состава с преимущественным получением сульфида мышьяка с высокой стехиометрией к сере, и для предотвращения появления в возгонах металлического или окисленного мышьяка необходимым

является добавление восстановителя (бурого угля, коксика, угарного газа) и/или сульфидизатора (элементной серы, пирита).

Введение даже небольших добавок элементной серы при температуре обжига 550 °С способствует резкому уменьшению содержания мышьяка в огарке и заметному извлечению его в возгоны, тогда как при более высоких температурах обжига такого существенного влияния не наблюдается, и до соотношения серы в шихте S:As= 1:1 практически несущественно.

Во всех случаях без введения в шихту элементной серы получено резкое увеличение доли сульфидов мышьяка и реальгара в возгонах. Так, при обжиге 550 °С доля сульфидов мышьяка в возгонах при введении 3 % масс. угля увеличивается с 50 до 89 %, доля реальгара – 14-22 до 53 %, при обжиге 600 °С доля сульфидов мышьяка в возгонах увеличивается с 68 до 93 %, доля реальгара – с 14 до 93 %. При совместном введении в шихту элементной серы и угля значительного эффекта не наблюдается.

Введение бурого угля способствует некоторому повышению эффективности процесса обжига и значительному увеличению доли сульфидов мышьяка и реальгара в возгонах, а также уменьшению степени десульфуризации.

Наиболее приемлемыми режимными параметрами процесса деарсенизирующего обжига медного концентрата являются: $\tau$ = 60 мин; T = 600 °С, введение 3 % масс. угля (коксика, бурого угля и т.д.).

Конденсированные возгоны имеют рыхлую порошкообразную структуру, поэтому для предотвращения дальнейшего окисления, разложения или растворения сульфидов мышьяка, а также для получения компактных продуктов, в технологических условиях возгоны необходимо будет сплавить при температуре 200-300 °С с получением монолитных блоков. При получении сульфидов мышьяка с низкой стехиометрией к сере, к примеру, диморфита $As_4S_3$ или реальгара $As_4S_4$, а не более стабильного аурипегмента $As_2S_3$ сплавление необходимо проводить в присутствии элементной серы.

Для проведения деарсенизирующего обжига предлагается использовать шнековую печь с электрическим нагревом по зонам, позволяющая последовательно проводить процессы сушки, прокалки, обжига и спекания как сыпучих, так и пастообразных материалов. При этом повышение качества термической обработки материалов достигается за счет расширения температурного диапазона, регулирования и контроля подачи материала в установку.

Преимуществом работы данной печи является повышение глубины термической обработки материалов путем расширения температурного диапазона обжига материалов от 400 до 800 °С, повышение качества термообработки из-за регулирования расхода шихтовых материалов и контроля температуры. Интенсификация удаления газовой смеси и пара из корпуса приводит к повышению производительности печи и более полной конденсации возгонов вне печного пространства.

## Список литературы


1 Копылов, Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский. Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. – 367 с.
2 Гамаюрова, В.С. Мышьяк в экологии и биологии / В.С. Гамаюрова – М.: Наука. – 1993. – 208 с.
3 Селиванов, Е.Н. Мышьяк в продуктах химико-металлургической переработки медно-цинковых концентратов / Е.Н. Селиванов, Д.О. Новиков., В.В. Беляев, Г.В. Скопов // Материалы XX Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 15-16 апреля, 2019 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 132-134.
4 Новиков, Д.О. Современные методы захоронения мышьяка и его соединений / Д.О. Новиков, Е.Н. Селиванов. // XXIII международная научно-практическая конференция современные проблемы экологии. – Тула, 2019. – 76-80.
5 Петров, И.М. Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияние на состояние окружающей среды / И.М. Петров, И.Ф. Вольфсон, А.И. Петрова // Экологический вестник России. – 2014. – №. 12. – С. 44-49.
6 Гасанов, А.А. Современное состояние мирового рынка мышьяка и его соединений / А.А. Гасанов, Е.Е. Гринберг, А.В. Наумов // Вестник российской академии наук. – 2016. – № 1. – С. 25-32.
7 Исабаев, С.М. Научные основы утилизации мышьяковистых техногенных отходов / С.М. Исабаев, Х. Кузгибекова, Т.А. Зиканова, Е.В. Жинова. // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Техноген, 2012. – Екатеринбург. – 2012 – С. 72-76.
8 Турбина, З.И. Получение нетоксичных мышьяксодержащих соединений сплавлением арсената кальция со шлаками / З.И. Турбина, Ю.А. Козьмин, Н.И. Копылов. // Цветные металлы. – 2003 – № 2. – С. 33-34.
9 Розловский, А.А. Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии / А.А. Розловский, В.А. Богданов // Цветные металлы. – 2003. – № 2. – С. 73-76.
10 Скопов, Г.В. Вывод из оборота и отдельная переработка полиметаллических полупродуктов металлургического производства / Г.В. Скопов, А.В. Матвеев. // Металлург. – 2011. – № 8. –С. 73-76.
11 Патент 22051 Казахстана. Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинкового производства / А.У. Джусенов, Н.И. Ананьев, М.К. Жанбаев [и др.]. Заявл. 2008/0962.1, 25.08.2008. Опубл. 15.12.2009. Бюл. № 12.
12 Патент 1539224 СССР, МПК С22В 30/04. Способ удаления мышьяка из металлургических пылей / Жумаев К.В., Жарменов А.А., Плакса Н.Е., Симкин Э.А. Заявл. 4383073/23-02, 23.02.1988 Опубл. 30.01.1990. Бюл. № 4.
13 Деарсенизация золотосодержащих арсенопиритных руд/ Палеев П.Л., А.Н. Гуляшинов, Г.И. Хантургаева [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 3. – С. 181-185.

УДК 669.713.7

# DEARSENIZING RINGING OF ARSENIC-CONTAINING SULPHIDE CONCENTRATES

*Vasyunina N.V., Druzhinin K.E., Baksheev S.P., Burdakova E.A., Dubova I.V.,* ***Sustavov G.A.***

glebsustavov@mail.ru

*keywords: copper-arsenic concentrate, dearsenizing firing, auripigment, arsenic, arsenic-containing compounds*

A method of dearsenizing firing in an inert atmosphere with the production of arsenic sulfides having the third hazard class in sublimations is proposed. The mineral, elemental and phase composition of raw materials are presented and analyzed. The results of the DTA are analyzed, according to which the temperature range optimal for conducting research is selected. A thermodynamic analysis of the possibility of obtaining various forms of arsenic sulfide at different operating parameters has been carried out. To carry out dearsenizing firing, a screw tube furnace is proposed as a pyrometallurgical equipment that allows to control the drying and firing temperatures of the material within a wide range, to divert the ignition into condensers, to ensure constant mixing of raw materials without its caking and sintering.

The study of the physicochemical properties of various types of initial sulfide-arsenic raw materials for metallurgical processing allows us to divide them into two groups significantly different in chemical and phase composition:

- materials in which sulfur, arsenic and iron are represented mainly by natural sulfide minerals;
- materials from conventional dumps of previous years, industrial products of metallurgical processing of our own and related industries with varying degrees of oxidation of sulfur and arsenic to sulfates, arsenates and their complex compounds (sulfide-quartz industrial products, tailings, sludge, silt, dust, and so on).

Determination of the chemical, mineral and phase composition of characteristic samples of the materials under study showed that, depending on the type of enrichment products, including those supplied for finishing, the content of sulfur, arsenic and iron varies widely, reaching 20-40% for iron and sulfur, 10 -25% for arsenic.

Known methods for processing fine arsenic-containing waste are analyzed in this paper. One of the promising methods for converting arsenic into the sulfide form is the roasting of arsenopyrite ores at a temperature of 500-650 °C with sulfur-containing agents.

In this work, de-arsenizing roasting of arsenic-containing copper sulfide concentrates was carried out in a screw furnace in an inert environment (carrier gas - argon). Mineral analysis of the sample showed that the material is represented predominantly by sulfide minerals, among which the most common are chalcopyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, sphalerite and pyrite. Galena, bismuthine, native bismuth, stannine, boulangerite, cubanite and covellite are present in the sample in sharply subordinate quantities. Copper concentrating minerals in the concentrate are chalcopyrite (mainly), cubanite, covellite, stannine, Fe-Cu sulfates. The arsenic concentrator mineral

is arsenopyrite, present in the concentrate in the form of free clastic particles 50-100 microns in size. According to the results of X-ray spectral analysis, the predominant components in the concentrate sample are iron, sulfur and copper with a content of 30.18; 16.32; 18.07 respectively. According to X-ray phase composition data, the sample contained a high content of iron carbonate and magnetite, as well as lead sulfate.

The results of DTA, carried out in an inert atmosphere on an SDTQ600 thermal analyzer, show that a noticeable rate of sublimation of copper concentrate in an inert atmosphere occurs at temperatures above 500 °C, the highest rate of sublimation is observed in the temperature range 500-650 °C.

The work assessed the effect of increasing temperature T from 500 to 650 °C with firing durations τ equal to 30, 60 and 90 minutes, and analyzed the effect of introducing elemental sulfur and brown coal into the charge.

The most acceptable operating parameters for the process of de-arsenizing roasting of copper concentrate are: τ = 60 min; T = 600 °C, introduction of 3% wt. coal (coke, brown coal, etc.). When preparing arsenic sulfides with low stoichiometry to sulfur, for example, dimorphite $As_4S_3$ or realgar $As_4S_4$, and not the more stable orpiment $As_2S_3$, fusion must be carried out in the presence of elemental sulfur.

To carry out dearsenizing firing, it is proposed to use a screw furnace with electrical heating in zones, which allows sequential processes of drying, calcination, firing and sintering of both bulk and pasty materials. At the same time, improving the quality of heat treatment of materials is achieved by expanding the temperature range, regulating and controlling the supply of material to the installation

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.394-399

# ГРАВИТАЦИОННЫЕ СЕПАРАТОРЫ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ

*Зашихин А.В.*
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
obog2006@yandex.ru

Гравитационные методы играют значимую роль в технологии обогащения полезных ископаемых. Особенную ценность, несмотря на тенденцию к уменьшению крупности извлекаемых частиц, гравитационные методы приобретают в связи с высокими экологическими требованиями к современным технологиям и эффективными решениями по комбинированию методов, например, флотогравитация.

Одно из важных направлений развития гравитационных методов обогащения является проблематика баланса условий для разрыхления постели и концентрирования ценных компонентов. С одной стороны с увеличением центробежных сил появляется возможность существенно повысить производительность аппаратов и снизить крупность извлекаемых частиц ценных компонентов, с другой - центробежные силы способствуют уплотнению слоя частиц и снижению проницаемости через них ценных минералов. Тут следует упомянуть, что недостаток, выражающийся в отсутствии непосредственного контроля состояния постели центробежных аппаратов, так и не устранен.

В настоящей работе предложено решение направленное на обеспечение дополнительного разрыхления в зоне концентрирования и повышение эффективности обогащения плотных частиц. Как известно [1], структура слоев постели центробежных концентраторов

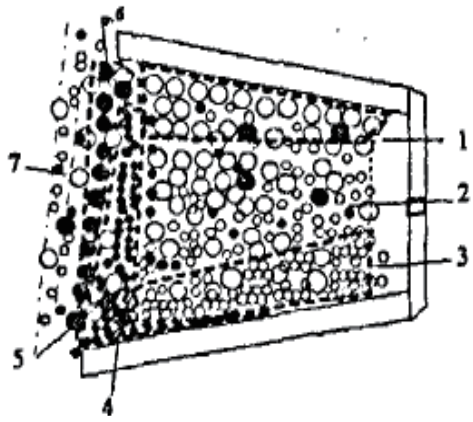



Рисунок 1 – Изображение структуры постели в ячейки концентратора по Федотову, где 1 – слой крупных частиц пустой породы, 2 – слой крупных и мелких частиц пустой породы в равных количествах, 3 – слой мелких частиц пустой породы и тонких тяжелых, 4 – слой тонких частиц тяжелых минералов, 5 – слой крупных частиц легких минералов, мелких и средних тяжелых минералов, 6 – крупные и средние частицы тяжелых минералов, 7 – транспортный поток.

представляется следующим образом (рисунок 1).

Метод заморозки автору позволил детально определить структуру слоев постели, которая демонстрирует наличие как крупных, так и мелких частиц пустой породы вблизи стенок ячейки концентратора. При этом проникновение тонких тяжелых частиц в процессе работы аппарата становится возможным именно вдоль стенок, а частицы пустой породы выталкиваются из ячейки преимущественно за счет ее наполнения тяжелыми минералами. Последнее, в связи с неравномерным составом

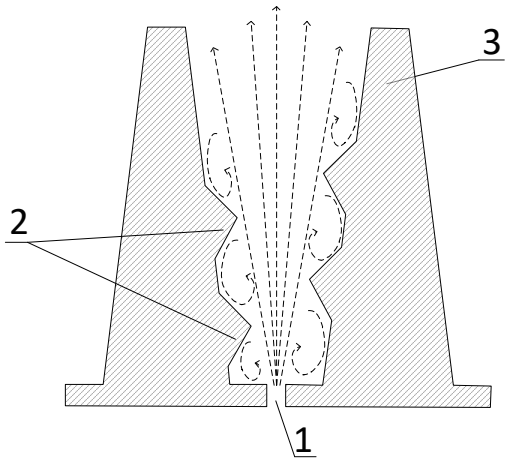



Рисунок 2 – Изображение ячейки (разрез углубления между кольцевыми выступами) нового сепаратора, где 1 – отверстие для инжектируемой жидкости, 2 – кольцевые перегородки, 3 – кольцевые выступы.

исходного питания, зачастую является причиной переполнения емкости ячеек тяжелыми минералами и минералами промежуточной плотности, что приводит к потерям ценного компонента, например, золота и требует увеличения частоты сполоска. Таким образом, необходимо создавать условия, позволяющие обеспечить непрерывное достаточное разрыхление постели вне зависимости от ее насыщенности плотными частицами. Одно из решений непрерывного разрыхления постели реализовано в сепараторах с механическим типом разрыхления «Орокон» [2]. С помощью механических рыхлителей, представляющих собой металлические стержни (пальцы), закрепленные горизонтально на неподвижных консолях аппарата обеспечивается разрыхление постели сепаратора.

Ниже приводится описание комбинированного решения [3], которое с некоторыми допущениями можно охарактеризовать как гидромеханическое разрыхление рисунок 2.

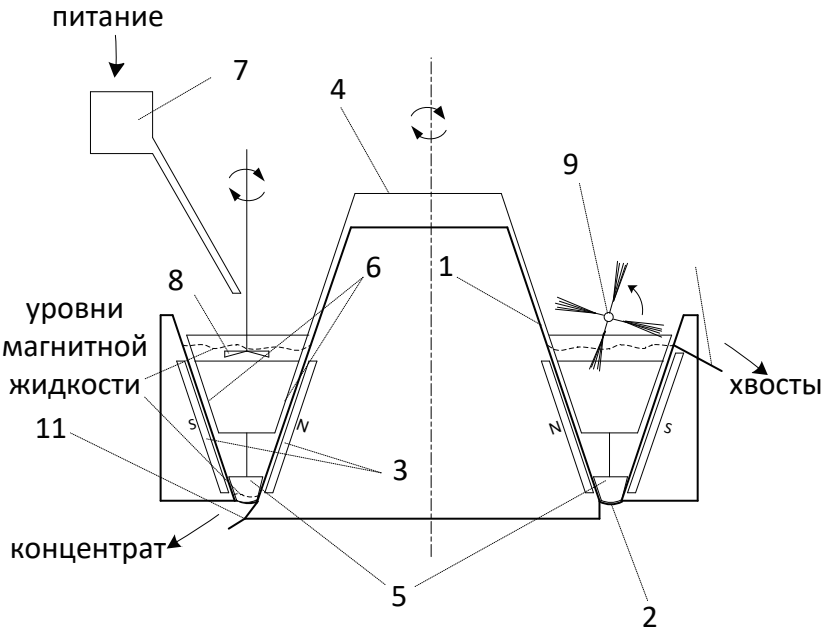



Рисунок 3 – Устройство тяжелосредного сепаратора новой конструкции, где 1- сепарационное устройство в форме неподвижного кольцевого желоба, 2 - днище желоба, 3 - магнитная система, 4 – траверса, 5 – скребки, 6 – стенки подвижного кольцевого желоба, 7 - питатель исходного материала, 8 – мешалка, 9 - разгрузочное устройством всплывшей фракции (хвостов), 10 - разгрузочный лоток для всплывшей фракции, 11 - разгрузочный лоток для осевшей фракции (концентрата)

В настоящий момент проектируются различные комбинации форм выступов для планирования экспериментов, что, как ожидается, позволит найти оптимальное решение для повышения эффективности центробежных гравитационных сепараторов.

Развитие иного направления гравитационных сепараторов в условиях относительно неподвижной среды и использование принципиально нового подхода по организации гравитационного разделения позволили предложить решение для процесса непрерывной магнитожидкостной тяжелосредной сепарации рисунок 3 [4,5]. Благодаря закольцованному исполнению рабочей зоны сепаратора и перемещению по днищу скребков исключается негативное влияние накопления материала на днище и в объеме разделения, что обеспечивает возможность безостановочной работы.

Типовая же конструкция магнитожидкостного тяжелосредного сепаратора [6] представляет собой прямолинейных V-образный лоток, вдоль которого разделяемые частицы приводятся в движение за счет вибраций. При этом неизбежно уплотнение и накопление неподвижного осадка, а так же накопление взвешенных, но не всплывших относительно легких частиц в месте разгрузки продуктов разделения затрудняющих транспортировку концентрата и хвостов сепарации.

## Выводы

Разрабатываемые новые подходы к организации сепарации частиц могут позволить выделить отдельное направление для исследований гравитационных методов обогащения, что требует практической реализации, а так же качественного моделирования.

Кроме этого, в связи с доступностью и технологичностью трехмерной печати, просматривается возможность создания на основе разрабатываемых подходов принципиально новых отсадочно-, флотационно- и магнитно-классификационных обогатительных аппаратов.

## Список литературы


1 Федотов К.В. Теория и практика обогащения золотосодержащего сырья в центробежных концентраторах. - Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / г. Иркутск, 2000.

2 Матвиенко В.Н., Калашников Ю.Д. Разработка эффективной технологии рудоподготовки и извлечения благородных металлов из руд золоторудных месторождений на примере месторождения Архарлы (Южный Казахстан) // Золото и технологии. -2018. - Т. 40, №2. - С. 80-95.

3 Патент 2778769 Российская Федерация, МПК B03B 5/32 . Центробежный концентратор. Автор: А.В. Зашихин; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН. – Заявка № 2022113992; заявл. 24.05.2022; опубл. 24.08.2022. - Бюл. № 24.

4 Патент № 2758825 Российская Федерация. Магнитножидкостный сепаратор / Зашихин А.В. Заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). – Заявка № 2021114289; заявл. 18.05.2021.; опубл. 02.11.2021 – Бюл. № 31.

5 Зашихин А.В. Разработка новых конструкций аппаратов для гравитационного обогащения // Обогащение руд. - 2022. -№ 5. - С. 11-16.

6 Патент 2634768 Российская Федерация, МПК B03C 1/32 . Магнитожидкостный сепаратор для извлечения золота из минерального сырья / Авторы: Евдокимов С.И., Солоденко А.Б., Максимов Р.Н.; заявитель и патентообладатель СКГМИ (ГТУ). – Заявка № 2016139911, заявл. 10.10.2016; опубл. 03.11.2017 - Бюл. № 31.

# NEW GRAVITY SEPARATORS

*Zashikhin A.V.*
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
obog2006@yandex.ru

Gravity methods play an important role in mineral processing technology. Despite the tendency to reduce the size of the extracted particles, gravity methods are especially valuable because of the high environmental requirements to modern technologies and effective solutions to combine methods, such as flotogravitation.

One of the important directions of development of gravity enrichment methods is a problem of balance of conditions for loosening of bed and concentration of valuable components. On the one hand, with increase of centrifugal forces there is a possibility to increase significantly productivity of devices and to reduce the size of extracted particles of valuable components, on the other hand, centrifugal forces promote consolidation of a layer of particles and decrease permeability of valuable minerals through them. Here it is necessary to mention, that the lack of direct control of a condition of a bed of centrifugal apparatuses has not been eliminated.

In the present work the solution directed on maintenance of additional loosening in a zone of concentration and increase of efficiency of enrichment of dense particles is offered. As it is known [1], structure of bed layers of centrifugal concentrators is represented as follows (figure 1).

The freezing method allowed the author to determine in detail the structure of layers, which demonstrates the presence of both coarse and fine particles of waste rock near the walls of the concentrator cell. In this case penetration of thin heavy particles in the process of apparatus operation

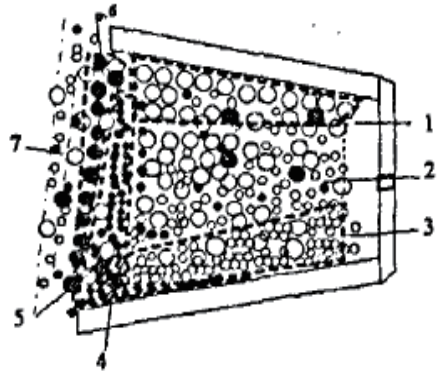



Figure 1 – Bed structure in the concentrator cells according to Fedotov, where 1 - layer of coarse particles of waste rock, 2 - layer of coarse and fine particles of waste rock in equal quantities, 3 - layer of fine particles of waste rock and fine heavy minerals, 4 - layer of fine particles of heavy minerals, 5 - layer of large particles of light minerals, fine and medium heavy minerals, 6 - large and medium particles of heavy minerals, 7 - transport flow

becomes possible exactly along the walls, and particles of waste rock are pushed out of the cell mainly due to its filling with heavy minerals. The latter, due to irregular composition of initial feed, often causes overfilling of cell capacity with heavy minerals and minerals of intermediate density, which leads to loss of valuable component, such as gold and requires increasing the frequency of concentrate removal. Thus, it is necessary to create conditions allowing to provide continuous sufficient loosening of bed irrespective of its saturation with dense particles. One of solutions of continuous loosening of bed is realized in separators with mechanical type of loosening "Orokon" [2]. With the help of mechanical loosening rods, which are metal rods (fingers) fixed horizontally on stationary consoles of the device, loosening of separator's bed is provided.

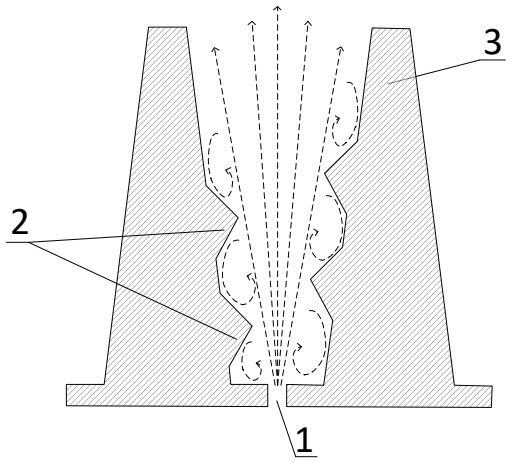



Figure 2 – Picture of a cell (section of recess between the ring protrusions) of the new separator, where 1 - hole for injected liquid, 2 - circular partitions, 3 - circular protrusions.

Below is a description of combined solution [3], which with some assumptions can be characterized as hydro-mechanical loosening figure 2.

At the moment various combinations of shoulder shapes are being designed for planning experiments, which is expected to find the optimal solution for increasing the efficiency of centrifugal gravity separators.

The development of a different direction of gravity separators in a relatively stationary medium and the use of a fundamentally new approach to the organization of gravity separation allowed to propose a solution for the process of continuous magnetic-liquid heavy medium separation Figure 3 [4,5]. Due to looped design of the separator working area and movement of scrapers along the bottom, negative influence of material accumulation on the bottom and in the separation volume is excluded, which ensures non-stop operation.

Typical design of the magneto-liquid heavy medium separator [6] is a rectilinear V-shaped tray along which the separated particles are set in motion by vibrations. In

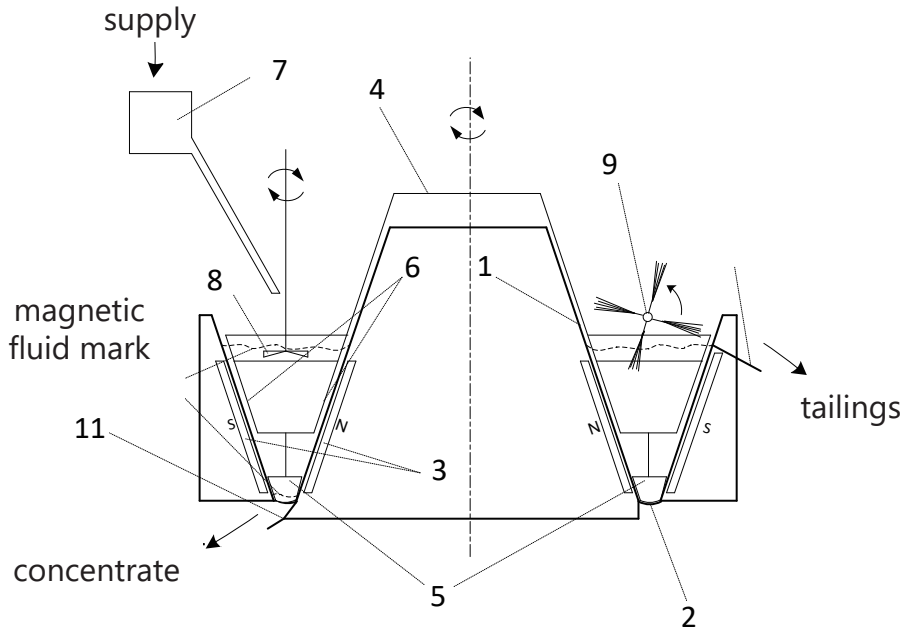



Figure 3 – Design of a new heavy-medium separator, where
1 - separation device in the form of a stationary circular trough, 2 - bottom of the trough, 3 - magnetic system, 4 - traverse, 5 - scrapers, 6 - walls of the moving circular trough, 7 - feeder of raw material, 8 - mixer, 9 - discharging device for floating fraction (tails), 10 - discharging trough for floating fraction, 11 - discharging trough for deposited fraction (concentrate)

this case the compaction and accumulation of fixed sediment is inevitable. In addition there is the accumulation of suspended, but not floating relative light particles in the place of separation product discharge complicating the transport of concentrate and separation tails.

## Conclusions

Developed new approaches to the organization of particle separation can allow to separate out a separate area for research of gravitational methods of enrichment, which requires practical realization, as well as qualitative modeling.

Besides, in connection with availability and manufacturability of three-dimensional printing, possibility of creation of principally new settling, flotation and magnetic-classification enrichment devices on the base of the developed approaches is seen.

## References


1 Fedotov K.V. Theory and practice of enrichment of gold-bearing raw materials in centrifugal concentrators. - D. thesis / Irkutsk, 2000.

2 Matvienko V.N., Kalashnikov Y.D. Development of effective technology of ore dressing and extraction of precious metals from ores of gold deposits on the example of the Arkharly deposit (South Kazakhstan) // Gold and Technology. -2018. - T. 40, №2. - P. 80-95.

3 Patent 2778769 Russian Federation, IPC B03B 5/32 . Centrifugal concentrator. Author: A.V. Zashikhin; applicant and patent holder - IHT SB RAS. - Application number 2022113992; application form. 24.05.2022; publ. 24.08.2022. - Bulletin no. 24.

4 Patent No. 2758825, Russian Federation. Magnetic-fluid separator / Zashikhin A.V. Applicant and patentee ICHT SB RAS (RU). - Application № 2021114289; declaration. 18.05.2021; publ. 02.11.2021 - Bulletin № 31.

5 Zashikhin A.V. Development of new designs of apparatuses for gravity concentration // Enrichment of Ores. - 2022. -№ 5. - P. 11-16.

6 Patent 2634768 Russian Federation, IPC B03C 1/32. Magnetic-fluid separator for extracting gold from minerals / Authors: Evdokimov S.I., Solodenko A.B., Maksimov R.N.; applicant and patent holder SKGMI (GTU). - Application № 2016139911, application. 10.10.2016; publ. 03.11.2017 - Bulletin No. 31.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.400-411

# КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ

***Сандалов И.П.[1], Крицкий А.В.[2], Кузас Е.А.[3]***

[1]Кафедра редких металлов и наноматериалов, ФТИ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

[2]Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

[3]Кафедра металлургии цветных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

**Аннотация**

Представлены результаты исследования кинетики выщелачивания железного коллектора, содержащего фазы ферросилиция, склонные к инкапсуляции металлов платиновой группы, в растворах соляной и фтористоводородной кислот.

*keywords: железный коллектор, кинетика, ферросилиций, соляная кислота, фтористоводородная кислота*

В представленных ранее результатах исследований по поиску вариантов гидрометаллургической переработки железного коллектора, содержащего упорные фазы ферросилиция, который получают при плавке отработанных автомобильных катализаторов, предложен метод выщелачивания в растворах соляной и фтористоводородной кислот [1]. В данной работе исследована кинетика этого процесса, определены параметры, обеспечивающие полноту вскрытия коллектора на уровне не менее 95 %.

В экспериментах использовали модельный образец железного коллектора, не содержащий МПГ. Гранулометрическая характеристика коллектора: 100 % фракции –0,5 мм. Химический состав коллектора, %: 63,0 Fe, 20,0 Si, 13,8 C, 3,2 прочие. Фазовый состав коллектора, %: 87,6 $Fe_{1,34}Si_{0,66}$, 12,4 C.

Концентрацию соляной кислоты варьировали в диапазоне 2,74–6,86 М (1,75–7,85 М – с учётом звёздных точек), концентрацию фтористоводородной кислоты – 1,50–7,50 М (0–8,95 М), тем-

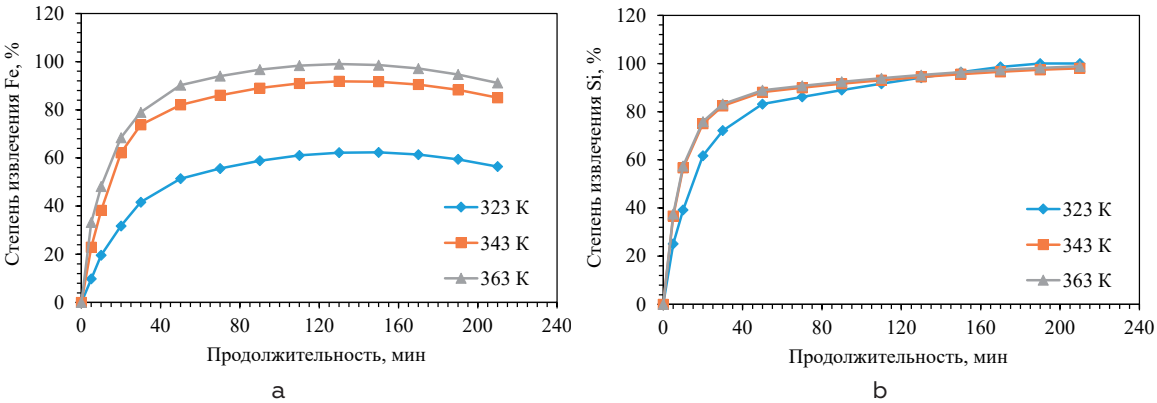



Рисунок 1 – Влияние температуры на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ($C_{HCl}$ = 4,80 М, $C_{HF}$ = 4,50 М)

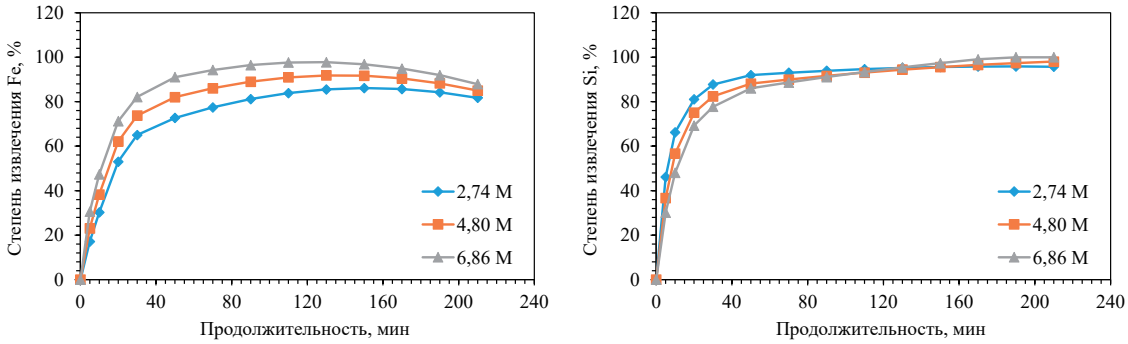



Рисунок 2 – Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ($C_{HF}$ = 4,50 М, Т = 343 К)

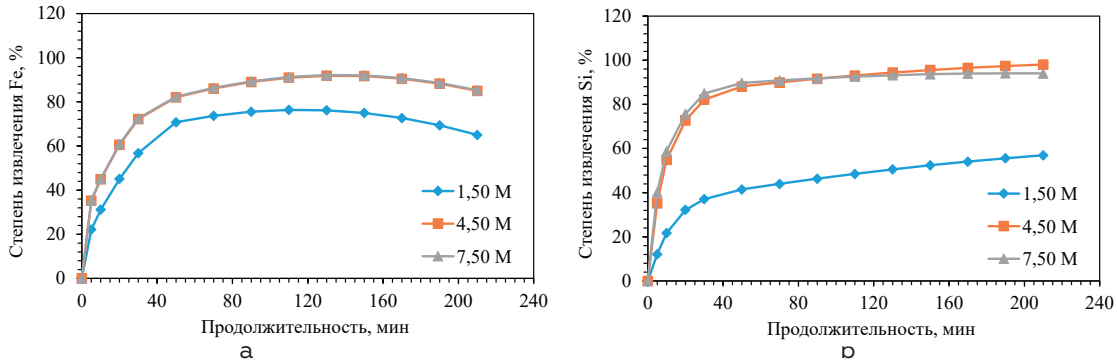



Рисунок 3 – Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ($C_{HCl}$ = 4,80 М, Т = 343 К)

пературу – 323–363 К (313–373 К), продолжительность процесса – 10–180 мин (5–210 мин).

Зависимости, характеризующие влияние температуры, концентраций соляной и фтористоводородной кислот на степень извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу при выщелачивании железного коллектора, представлены на рисунках 1–3.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), содержание железа и кремния в кеках – 32,1–82,9 и 8,1–40,5 % соответственно. Степени извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу – 28,5–99,5 и 0,0–99,6 % соответственно. Выход кеков – 0,7–82,7 %. Ферросилиций присутствует в кеках в форме $Fe_3Si$.

При увеличении продолжительности выщелачивания железного коллектора происходит снижение степени извлечения железа в раствор (рисунки 1–3). Результаты РФА указывают на присутствие фтора в составе кеков (0,2–19,4 %). Это свидетельствует об образовании фторида железа (II) по реакции (1) и осаждении его на поверхности ферросилиция, что приводит к снижению степени извлечения железа в раствор после 110–150 мин выщелачивания. Поэтому последующее моделирование проводилось в диапазоне 0–110 мин.

$$FeCl_2 + 2HF = FeF_2\downarrow + 2HCl. \quad (1)$$

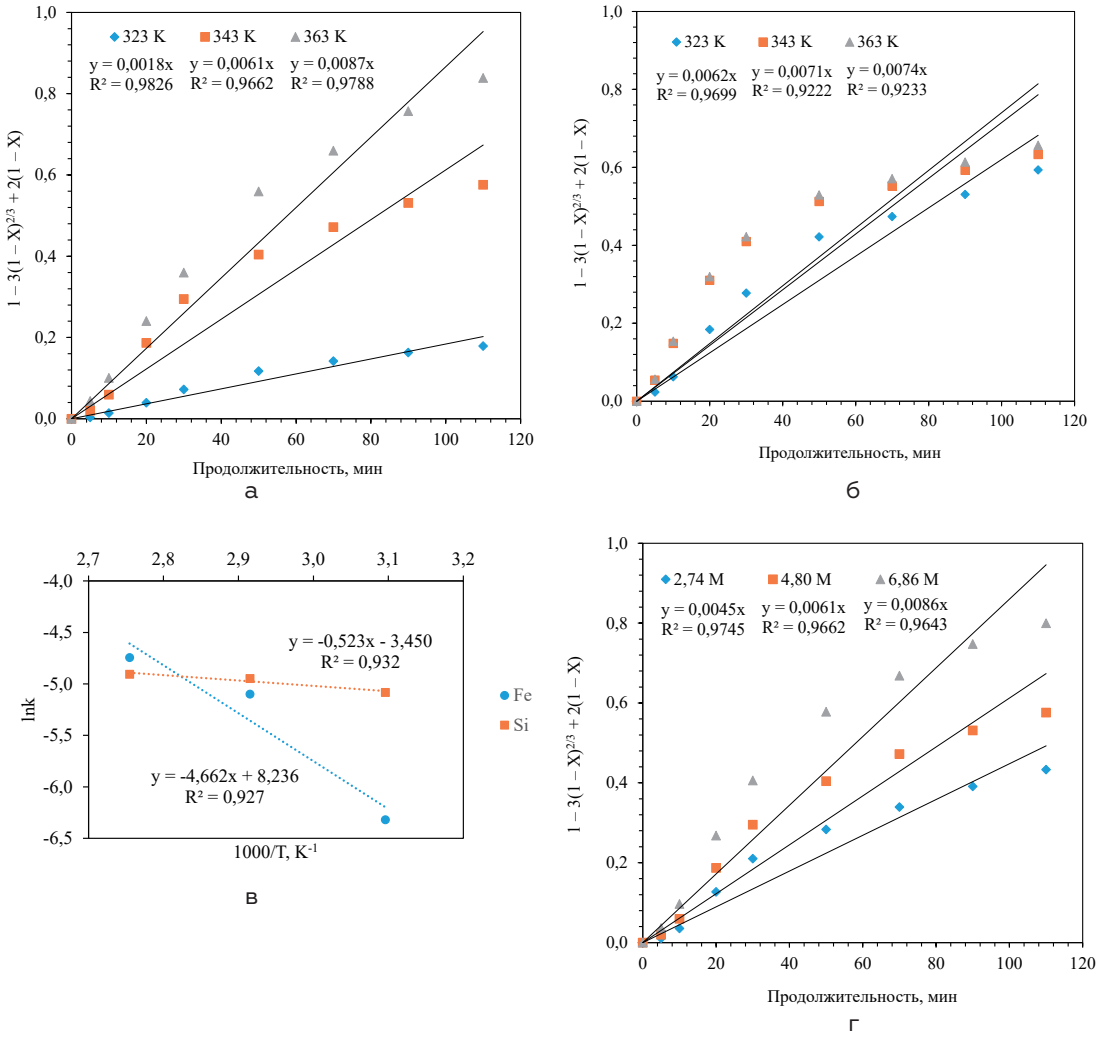



Рисунок 4 – Результаты моделирования процесса выщелачивания железного коллектора: по температуре ($C_{HCl}$ = 4,80 М, $C_{HF}$ = 4,50 М), по концентрации соляной кислоты ($C_{HF}$ = 4,50 М, T = 343 К), по концентрации фтористоводородной кислоты ($C_{HCl}$ = 4,80 М, T = 343 К) для железа (а, г, ж) и кремния (б, д, и); зависимости lnk от 1000/T (в), $lnC_{HCl}$ (е) и $lnC_{HF}$ (к)

Для расчёта кинетических характеристик использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). В ходе моделирования процесса выщелачивания железного коллектора по температуре для железа и кремния установлено, что уравнение $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ имеет самые высокие коэффициенты корреляции ($R^2$ = 0,92–0,98) в сравнении с другими уравнениями МСЯ [2–5]. Результаты моделирования и определения коэффициентов кинетических уравнений приведены на рисунках 4 и 5.

Значения кажущейся энергии активации, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса (рисунок 4, в), равны: для железа – 38700 Дж/моль, для кремния – 4300 Дж/моль.

На основании полученных данных предложены обобщённые кинетические уравнения, характеризующие процессы

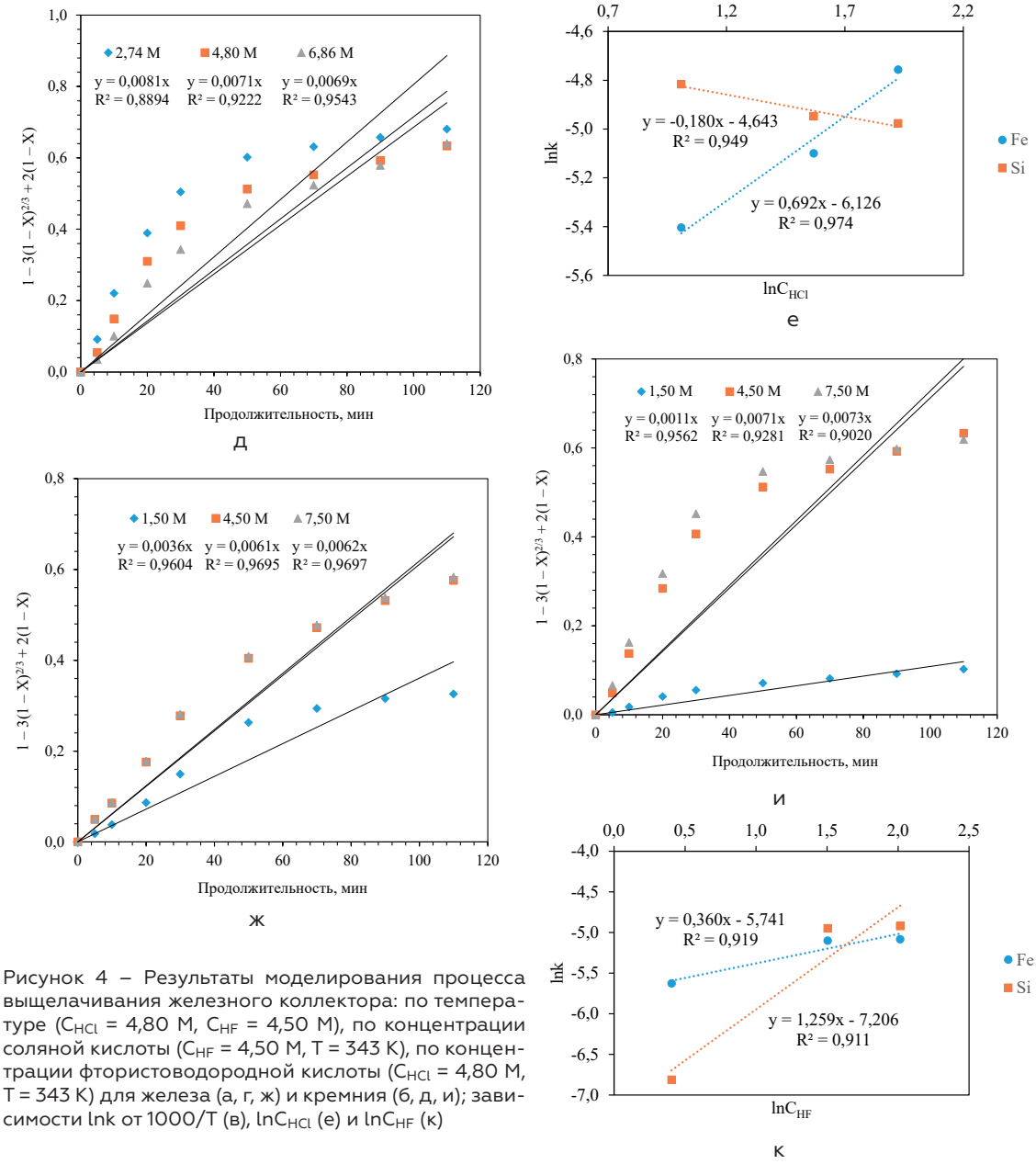


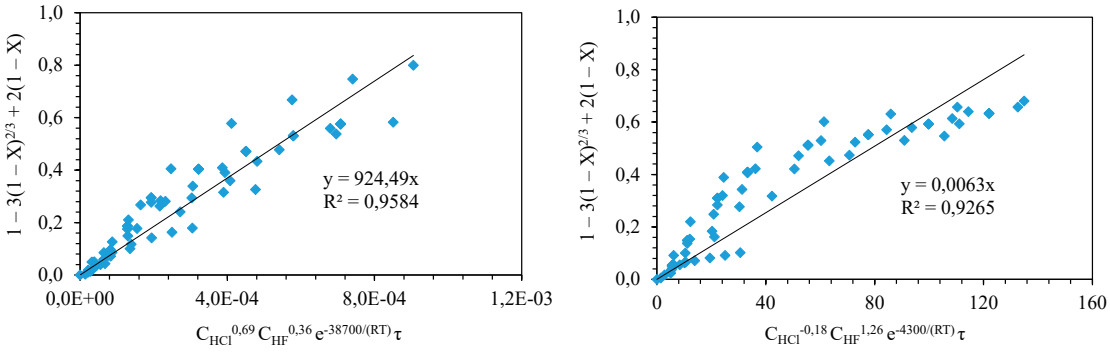

Рисунок 4 – Результаты моделирования процесса выщелачивания железного коллектора: по температуре ($C_{HCl}$ = 4,80 М, $C_{HF}$ = 4,50 М), по концентрации соляной кислоты ($C_{HF}$ = 4,50 М, Т = 343 К), по концентрации фтористоводородной кислоты ($C_{HCl}$ = 4,80 М, Т = 343 К) для железа (а, г, ж) и кремния (б, д, и); зависимости lnk от 1000/Т (в), $lnC_{HCl}$ (е) и $lnC_{HF}$ (к)

выщелачивания железа и кремния в составе железного коллектора (2, 3):

$$Fe: 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 924{,}5\, C_{HCl}^{0{,}69}\, C_{HF}^{0{,}36}\, e^{-\frac{38700}{RT}}\, \tau, \quad (2)$$

$$Si: 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 0{,}0063\, C_{HCl}^{-0{,}18}\, C_{HF}^{1{,}26}\, e^{-\frac{4300}{RT}}\, \tau, \quad (3)$$

где X – степень извлечения железа в раствор или кремния в газовую фазу, доли ед.; $C_{HCl}$ – концентрация соляной кислоты, М; $C_{HF}$ – концентрация фтористоводородной кислоты, М; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Т – температура, К; τ – продолжительность процесса, мин.




а б

Рисунок 5 – Результаты определения коэффициентов кинетических уравнений ($k_0$): для железа (а) и кремния (б)

**Таблица 1 – Рекомендуемые параметры выщелачивания железного коллектора**

| Вариант | Концентрация HCl, М | Концентрация HF, М | Температура, К | Продолжительность процесса, мин |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,55 | 5,08 | 343 | 90 |
| 2 | 5,05 | 5,77 | 353 | 70 |
| 3 | 3,96 | 4,57 | 353 | 90 |
| 4 | 4,35 | 7,15 | 363 | 50 |
| 5 | 3,14 | 5,22 | 363 | 70 |

С использованием кинетических уравнений определены рекомендуемые параметры выщелачивания железного коллектора, обеспечивающие достижение степени извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу не менее 95 % (таблица 1).

## Выводы

В настоящей работе изучены кинетические особенности выщелачивания железного коллектора, содержащего упорные фазы ферросилиция, в смеси соляной и фтористоводородной кислот с использованием модели сжимающегося ядра.

Получены обобщённые кинетические уравнения, адекватно описывающие процессы извлечения железа в раствор ($R^2 = 0,96$) и кремния в газовую фазу ($R^2 = 0,93$) при концентрации соляной кислоты 2,74–6,86 М, концентрации фтористоводородной кислоты 1,50–7,50 М, температуре 323–363 К и продолжительности выщелачивания 0–110 мин.

Установлено, что наибольшее влияние на степень извлечения железа в раствор оказывают концентрация соляной кислоты и температура, кремния в газовую фазу – только концентрация фтористоводородной кислоты. Это подтверждается относительно высокими значениями частного порядка реакции по концентрации соляной кислоты для железа (0,69) и фтористоводородной

кислоты для кремния (1,26), а также кажущейся энергии активации для железа (38700 Дж/моль).

С использованием кинетических уравнений определены рекомендуемые параметры выщелачивания, которые позволяют достигать полноты вскрытия железного коллектора не менее 95 % без осаждения вторичных фаз: концентрация соляной кислоты – 3,14–6,55 М, концентрация фтористоводородной кислоты – 4,57–7,15 М, температура – 343–363 К и продолжительность процесса – 50–90 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00768, https://rscf.ru/project/23-29-00768/.

## Список литературы

1 Кузас Е. А., Головкин Д. И., Сандалов И. П., Рогожников Д. А. Гидрометаллургическая переработка железного коллектора, содержащего фазы ферросилиция, инкапсулирующие металлы платиновой группы. Металлургия цветных, редких и благородных металлов [Электронный ресурс]: сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (г. Красноярск, 6–8 сентября 2022 г.). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2022. – С. 248–251. https://doi.org/10.12731/978-5-907208-99-5.

2 Kritskii A., Celep O., Yazici E., Deveci H., Naboichenko S. Hydrothermal treatment of sphalerite and pyrite particles with $CuSO_4$ solution / A. Kritskii, O. Celep, E. Yazici, H. Deveci, S. Naboichenko // Minerals Engineering. – 2022. – № 180. – 107507. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107507.

3 Dickinson C. F., Heal G. R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations / C. F. Dickinson, G. R. Heal // Thermochimica Acta. – 1999. – № 340–341. – P. 89–103. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7.

4 Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 3rd // New York: Wiley. – 1999.

5 Karimov K. A., Rogozhnikov D. A., Kuzas E. A., Shoppert A. A. Leaching Kinetics of Arsenic Sulfide-Containing Materials by Copper Sulfate Solution / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, E. A. Kuzas, A. A. Shoppert // Metals. – 2020. – № 10. – 7. https://doi.org/10.3390/met10010007.

# KINETICS OF IRON COLLECTOR LEACHING IN HYDROCHLORIC AND HYDROFLUORIC ACID SOLUTIONS

*Sandalov I.P.[1], Kritskii A.V.[2], Kuzas E.A.[3]*

[1]Department of Rare Metals and Nanomaterials, IPT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

[2]Laboratory of Advanced Technologies in Non-ferrous and Ferrous Metals Raw Materials Processing, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

[3]Department of Metallurgy of Non-ferrous Metals, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

## Abstract

The paper presents the results of studying the kinetics of leaching of an iron collector containing ferrosilicon phases prone to encapsulation of platinum group metals in solutions of hydrochloric and hydrofluoric acids.

*keywords: iron collector, kinetics, ferrosilicon, hydrochloric acid, hydrofluoric acid*

In the previously presented results of studies on the search for options for the hydrometallurgical processing of an iron collector containing refractory phases of ferrosilicon, which is obtained by melting spent automotive catalysts, a method of leaching in solutions of hydrochloric and hydrofluoric acids was proposed [1]. In this work, the kinetics of this process is studied, the parameters are determined that ensure the iron and silicon extraction degrees of at least 95 %.

In the experiments, we used a model sample of an iron collector that does not contain PGM. Granulometric characteristic of the collector: 100 % fraction –0.5 mm. Collector chemical composition, %: 63.0 Fe, 20.0 Si, 13.8 C, 3.2 others. Phase composition of the collector, %: 87.6 $Fe_{1.34}Si_{0.66}$, 12.4 C.

The concentration of hydrochloric acid was varied in the range of 2.74–6.86 M (1.75–7.85 M – taking into account the star points), the concentration of hydrofluoric acid – 1.50–7.50 M (0–8.95 M), temperature – 323–363 K (313–373 K), process duration – 10–180 min (5–210 min).

Dependences characterizing the effect of temperature, concentrations of hydrochloric and hydrofluoric acids on the degree of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase during leaching of an iron collector are shown in Figures 1–3.

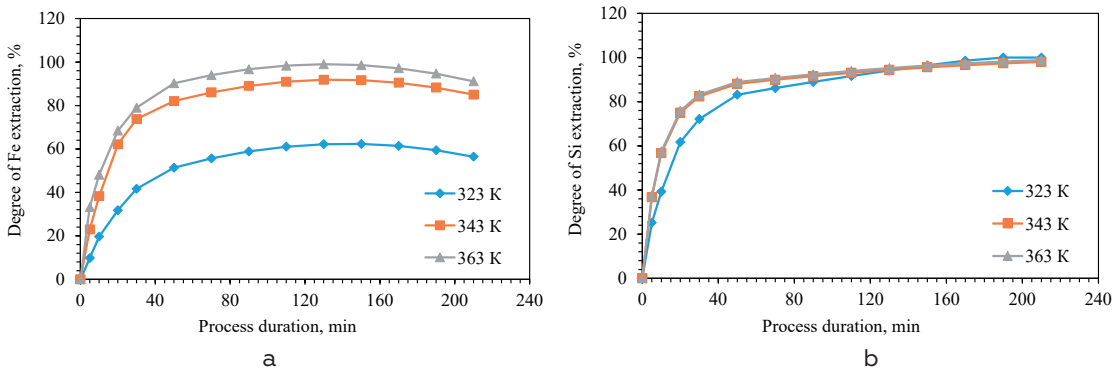



Figure 1 – Effect of temperature on the degree of extraction of iron into solution (a) and silicon into the gas phase (b) during the leaching of an iron collector($C_{HCl}$=4.80 M, $C_{HF}$=4.50 M)

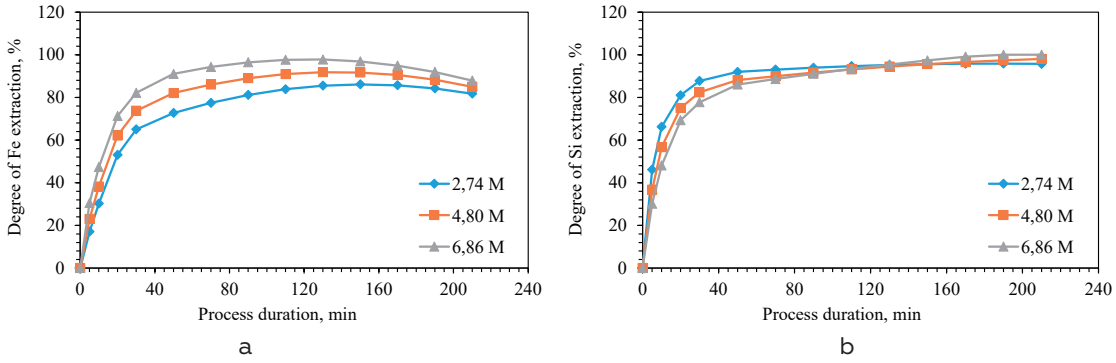



Figure 2 – Effect of hydrochloric acid concentration on the degree of extraction of iron into solution (a) and silicon into the gas phase (b) during leaching of an iron collector (CHF = 4.50 M, T = 343 K)

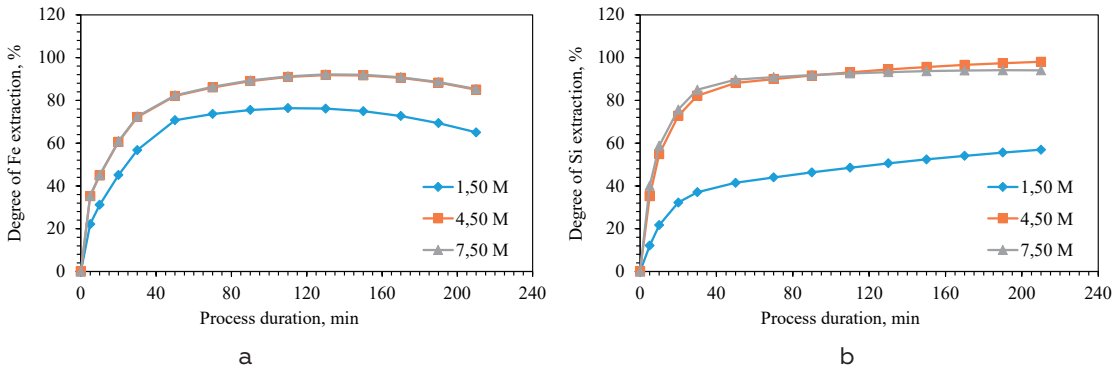



Figure 3 – Effect of the concentration of hydrofluoric acid on the degree of extraction of iron into the solution (a) and silicon into the gas phase (b) during the leaching of an iron collector (CHF = 4.50 M, T = 343 K)

According to X-ray fluorescence analysis (XRF), the content of iron and silicon in cakes is 32.1–82.9 and 8.1–40.5 %, respectively. The degrees of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase are 28.5–99.5 and 0.0–99.6 %, respectively. The yield of cakes is 0.7–82.7 %. Ferrosilicon is present in cakes in the form of $Fe_3Si$.

With an increase in the duration of leaching of an iron collector, the degree of extraction of iron into solution goes down (Figures 1–3). The XRF results indicate the presence of fluorine in the composition of the cakes (0.2–19.4 %). This indicates the formation of iron (II) fluoride according to reaction (1) and its precipitation on the surface of ferrosilicon, which leads to a decrease in the degree of extraction of iron into the solution after 110–150 min of leaching. Therefore, subsequent modeling was carried out in the range of 0–110 min.

$$FeCl_2 + 2HF = FeF_2\downarrow + 2HCl. \quad (1)$$

To calculate the kinetic characteristics, the Shrinking Core Model (SCM) was used. In the course of modeling the process of iron collector leaching by temperature for iron and silicon, it was found that the equation $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ has the highest correlation coefficients ($R^2 = 0.92–0.98$ ) in comparison with other SCM equations [2–5]. The results of modeling and determining the coefficients of the kinetic equations are shown in Figures 4 and 5.

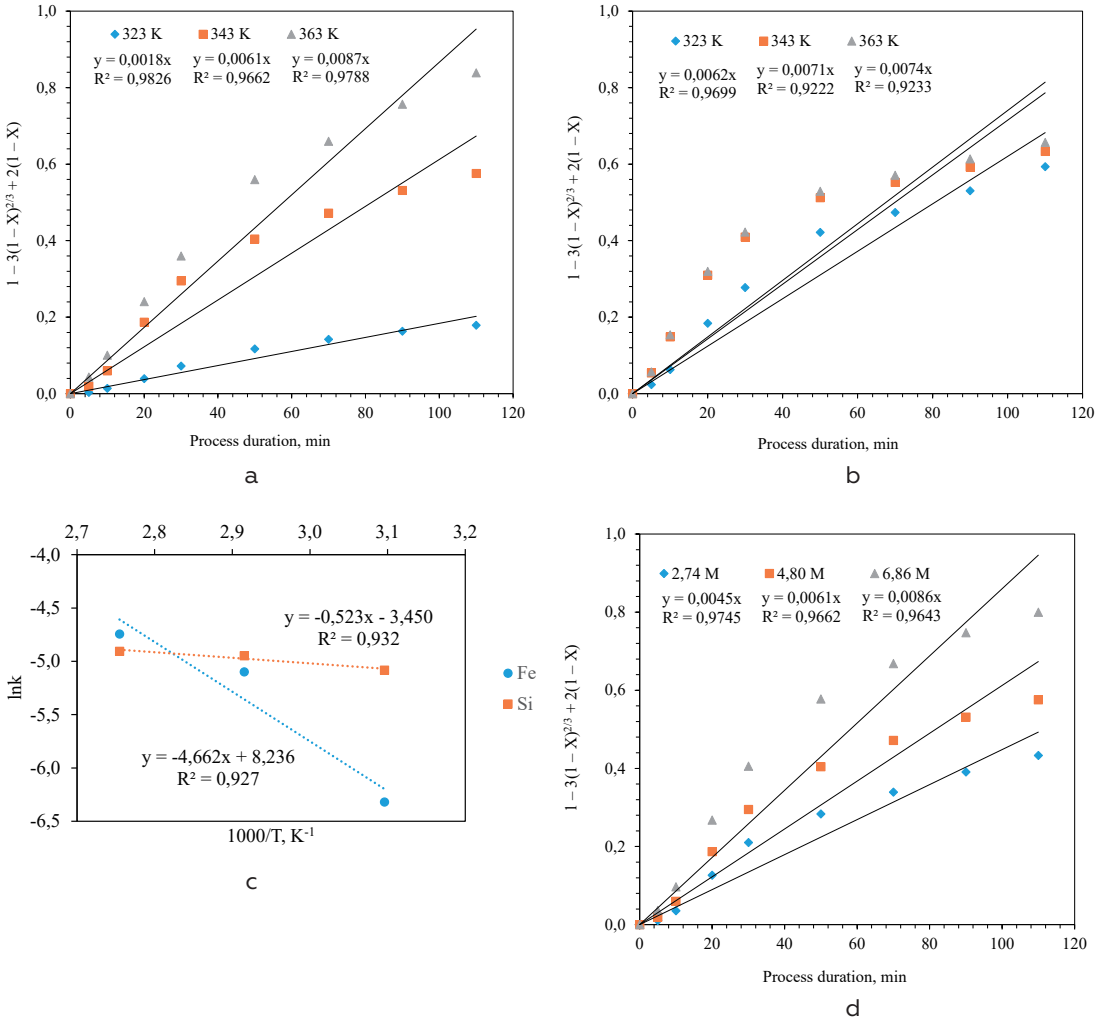



Figure 4 – Results of modeling the process of iron collector leaching: by temperature ($C_{HCl}$ = 4.80 M, $C_{HF}$ = 4.50 M), by hydrochloric acid concentration ($C_{HF}$ = 4.50 M, T = 343 K), by hydrofluoric acid concentration ($C_{HCl}$ = 4.80 M, T = 343 K) for iron (a, d, g) and silicon (b, e, h); dependences of lnk on 1000/T (c), ln$C_{HCl}$ (f), and ln$C_{HF}$ (i)

The values of the apparent activation energy calculated using the Arrhenius equation (Figure 4, c) are: for iron – 38700 J/mol, for silicon – 4300 J/mol.

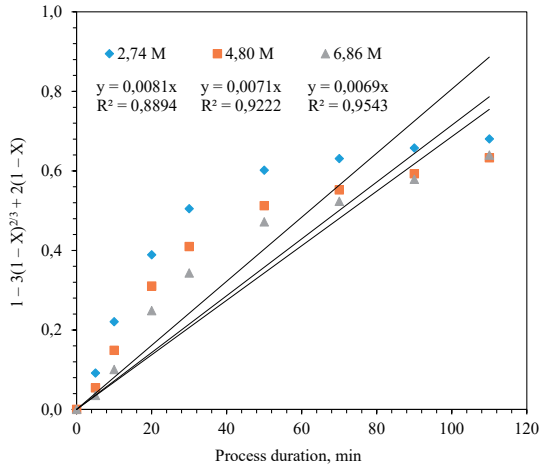
Based on the data obtained, generalized kinetic equations are proposed that characterize the processes of iron and silicon leaching in the composition of an iron collector (2, 3):

$$\text{Fe: } 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 924{,}5\, C_{HCl}^{0{,}69}\, C_{HF}^{0{,}36}\, e^{-\frac{38700}{RT}}\, \tau, \quad (2)$$

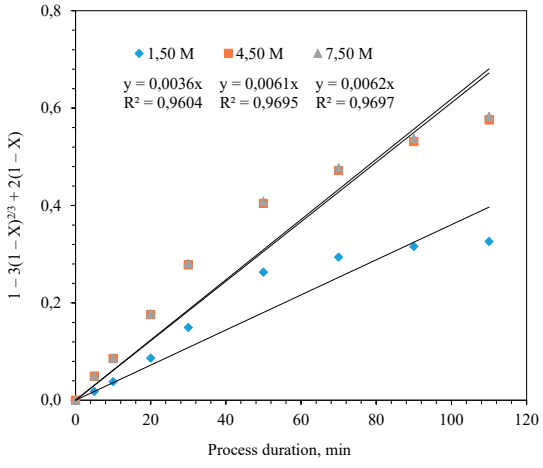
$$\text{Si: } 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 0{,}0063\, C_{HCl}^{-0{,}18}\, C_{HF}^{1{,}26}\, e^{-\frac{4300}{RT}}\, \tau, \quad (3)$$

where X – degree of extraction of iron into solution or silicon into the gas phase, fractions of units; $C_{HCl}$ – hydrochloric acid concentration, M; $C_{HF}$ – hydrofluoric acid concentration, M; R – universal gas constant, J/(mol K); T – temperature, K; τ– process duration, min.

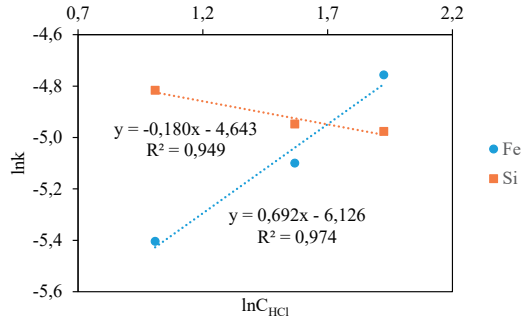
Using the kinetic equations, the recommended parameters for iron collector



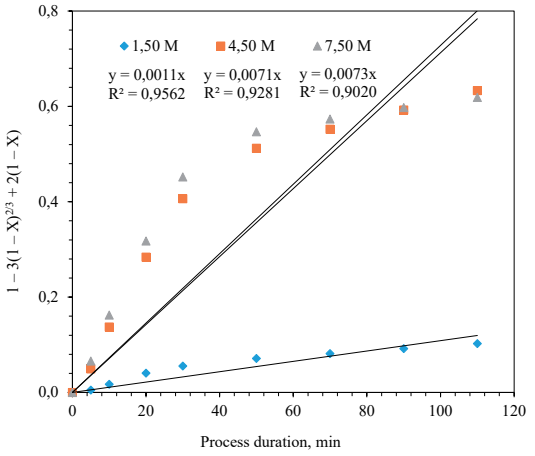

e



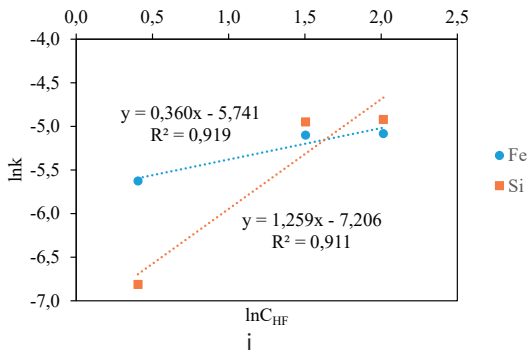

g




f




h




i

Figure 4 – Results of modeling the process of iron collector leaching: by temperature ($C_{HCl}$ = 4.80 M, $C_{HF}$ = 4.50 M), by hydrochloric acid concentration ($C_{HF}$ = 4.50 M, T = 343 K), by hydrofluoric acid concentration ($C_{HCl}$ = 4.80 M, T = 343 K) for iron (a, d, g) and silicon (b, e, h); dependences of lnk on 1000/T (c), $lnC_{HCl}$ (f), and $lnC_{HF}$ (i)

leaching are determined, which ensure the achievement of the degree of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase of at least 95 % (Table 1).

## Conclusions

In the present work, the kinetic features of the leaching of an iron collector containing refractory phases of ferrosilicon in a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids were studied using the Shrinking Core Model.

Generalized kinetic equations are obtained that adequately describe the processes of extracting iron into solution ($R^2$ = 0.96) and silicon into the gas phase ($R^2$ = 0.93) at a hydrochloric acid concentration

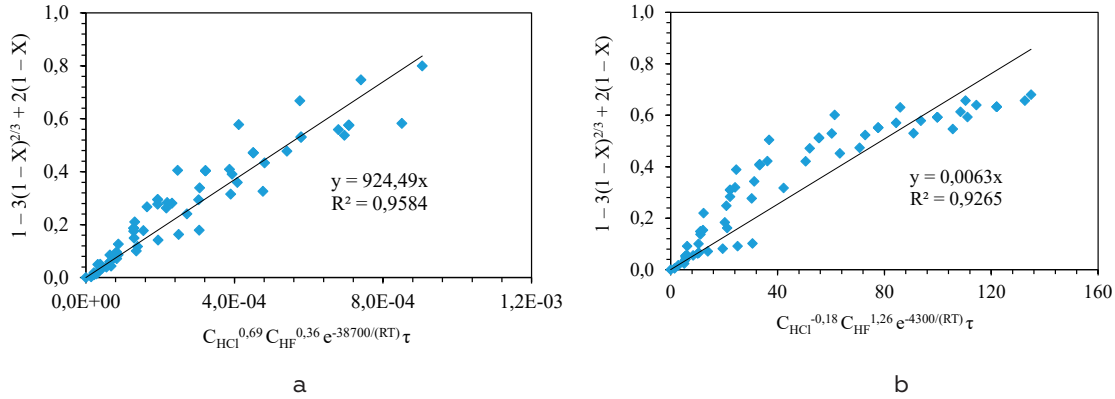



Figure 5 – Results of determining the coefficients of kinetic equations ($k_0$): for iron (a) and silicon (b)

**Table 1 – Recommended leaching parameters of an iron collector**

| No. | Concentration of HCl, M | Concentration of HF, M | Temperature, K | Process duration, min |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,55 | 5,08 | 343 | 90 |
| 2 | 5,05 | 5,77 | 353 | 70 |
| 3 | 3,96 | 4,57 | 353 | 90 |
| 4 | 4,35 | 7,15 | 363 | 50 |
| 5 | 3,14 | 5,22 | 363 | 70 |

of 2.74–6.86 M, a hydrofluoric acid concentration of 1.50–7.50 M, temperature of 323–363 K, and process duration of 0–110 min.

It has been established that the concentration of hydrochloric acid and temperature have the greatest influence on the degree of extraction of iron into the solution, silicon into the gas phase – only the concentration of hydrofluoric acid. This is confirmed by the relatively high values of the partial order of the reaction in terms of the concentration of hydrochloric acid for iron (0.69) and hydrofluoric acid for silicon (1.26), as well as the apparent activation energy for iron (38700 J/mol).

Using kinetic equations, the recommended leaching parameters are determined, which allow reaching the iron and silicon extraction degrees of at least 95 % without precipitation of secondary phases: concentration of hydrochloric acid is 3.14–6.55 M, concentration of hydrofluoric acid is 4.57–7.15 M, temperature is 343–363 K, and process duration is 50–90 min.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-29-00768, https://rscf.ru/project/23-29-00768/.

## References


1 Kuzas E. A., Golovkin D. I., Sandalov I. P., Rogozhnikov D. A. Hydrometallurgical processing of an iron collector containing ferrosilicon phases encapsulating platinum group metals. Metallurgy of non-ferrous, rare and precious metals [Electronic resource]: collection of reports of the XV International Conference named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady Leonidovich Pashkov (Krasnoyarsk, September 6–8, 2022). – Electron. text data. – Krasnoyarsk: Scientific and Innovation Center, 2022. – P. 248–251. https://doi.org/10.12731/978-5-907208-99-5.

2 Kritskii A., Celep O., Yazici E., Deveci H., Naboichenko S. Hydrothermal treatment of sphalerite and pyrite particles with $CuSO_4$ solution / A. Kritskii, O. Celep, E. Yazici, H. Deveci, S. Naboichenko // Minerals Engineering. – 2022. – № 180. – 107507. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107507.

3 Dickinson C. F., Heal G. R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations / C. F. Dickinson, G. R. Heal // Thermochimica Acta. – 1999. – № 340–341. – P. 89–103. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7.

4 Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 3rd // New York: Wiley. – 1999.

5 Karimov K. A., Rogozhnikov D. A., Kuzas E. A., Shoppert A. A. Leaching Kinetics of Arsenic Sulfide-Containing Materials by Copper Sulfate Solution / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, E. A. Kuzas, A. A. Shoppert // Metals. – 2020. – № 10. – 7. https://doi.org/10.3390/met10010007.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.412-421

# ПРИМЕНЕНИЕ SWOT-АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

***Крупнов Л.В.*[1], *Пархоменко И.Ю.*[2]**
[1] ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия
[2] ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия
KrupnovLV@nornik.ru

**Аннотация.**

Экономическая оценка любого инвестиционного проекта представляет собой сложную задачу, в основе решения которой лежит многофакторный прогнозный анализ технико-экономических показателей будущего предприятия. Решением данной задачи занимаются структуры стратегического планирования компаний, инжиниринговые фирмы или проектные институты. Результатом их работы является технико-экономическое обоснование, погрешность которого составляет обычно ~25-30%, в некоторых случаях, на стадии первичной оценки в условиях отсутствия четкого представления о тенденциях развития рынка и общества и до 50%. В условиях давления на металлургическую отрасль сырьевых ограничений, высокой волатильности металлов на рынках, экологических требований со стороны общества и мировой ESG повестки лишь те компании смогут успешно работать, которые наиболее грамотно и компетентно отреагируют на данные ограничения, создут и организуют производство продукции пользующейся спросом и отвечающей требованиям «зеленой» экономики. В этих условиях SWOT-анализ, это тот инструмент, который может помочь компаниям определить правильное направление для своего развития.

*keywords: SWOT-анализ, ESG повестка, печь Ванюкова, РТП, взвешенная плавка Outotek, ПГ- парниковые газы, технико-экономическое обоснование (ТЭО).*

Перед многими горно-металлургическими компаниями, в том числе и перед «Норильским никелем», работающими с первичным минеральным сульфидным сырьем, при рассмотрении вариантов их развития встает вопрос - какую технологию для переработки первичных сульфидных концентратов выбрать. Существует множество головных плавильных агрегатов, как использующих внешний источник тепла (теплопотребляющие агрегаты), так и теплогенерирующие (автогенные) агрегаты [1,2]. Тенденцией последней четверти прошлого века и до настоящего времени было постепенное вытеснение теплопотребляющих агрегатов теплогенерирующими, что обуславливалось их экономической привлекательностью и широкими возможностями по утилизации диоксида серы [3,4]. Возможность применения такого рода агрегатов определяется общей автогенностью сырья, т.е. обеспечения плавления и процессов штейно- и шлакообразования за счет тепла экзотермических реакций окисления сульфидов, в нем содержащихся. Однако, тенденции последних лет, связанные с общим ис-

черпанием богатого сульфидного сырья и необходимостью переработки техногенных продуктов в рамках рециклинга, поставили вопрос о дальнейшем тренде развития подобного рода агрегатов [5,6,7]. Специалисты отрасли пока только ищут ответ на эти вызовы последних десятилетий, а Компаниям уже сейчас необходимо учитывать данные факторы при выборе вариантов развития своих плавильных мощностей.

Ответ на вопрос какая технология должна применяться в том или ином случае дает технико-экономическое обоснование (ТЭО), которое, однако, является весьма трудозатратным, точность которого определяется полнотой и качеством исходных данных. Большое число возможных технологических схем, различные предпочтения инвесторов увеличивают объем возможных вариантов для рассмотрения, что также увеличивает время принятия решения и, в итоге, приводит к снижению экономической эффективности проекта. Выбор технологии для головного металлургического агрегата — важный этап, предшествующий старту проекта строительства или реконструкции металлургического предприятия.

Представляется весьма перспективным методом, для исключения оценки через ТЭО изначально неэффективных вариантов, применять SWOT-анализ [8]. Такой анализ позволяет выделить из всего многообразия несколько перспективных вариантов, которые дальше можно рассмотреть уже детально, выполнив подробное ТЭО.

SWOT-анализ является одним из популярных инструментов метода стратегического анализа. Он заключается в выявлении факторов внутренней и внешней среды организации и разделении их на четыре категории: Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы). Указанная классическая методика основывается на полученных данных базового инжиниринга: сильные и слабые стороны выявляют на основании анализа внутренней среды, возможности и угрозы — по результатам анализа микро- и макросреды [9,10].

Модифицированный SWOT-анализ для целей данной работы проводят на основании полученных имеющихся данных группой (сообществом) профессиональных экспертов: сильные и слабые стороны выявляют на основании анализа технологических характеристик и особенностей той или иной технологии, возможности и угрозы — по результатам анализа внешней среды – потребности рынка, наличия различных ресурсов, требования общества и государства.

Методика такого анализа основывается на экспертной оценке авторов и включает следующие этапы.

1. Формирование перечня факторов SWOT-анализа;

1.1. определение перечня внутренних факторов;

1.2. определение перечня внешних факторов, характеризующих среду.

2. Оценка факторов (количественный SWOT-анализ):

2.1 оценка факторов по следующей методологии: оценка внутренних и внешних факторов по пятибалльной шкале относительно степени воздействия на параметры технологического процесса (типа агрегата) или среды;

**Таблица 1 – Матрица оценок SWOT-анализа пирометаллургических технологий**

| № п/п | Литера | Критерии | Кзн*, %/100 | Оценка, в баллах, для типа плавильного агрегата | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | |
| | | | | | | 3.1 | 3.2 |
| | | **Внутренние факторы** | | | | | |
| 1 | а | Степень освоенности процесса | 0,05 | 5 | 3 | 5 | 5 |
| 2 | б | Сложность достижение высокой степени утилизации серы | 0,15 | 5 | 5 | 2 | 2 |
| 3 | в | Требования к подготовке сырья | 0,25 | 2 | 4 | 3 | 3 |
| 4 | г | Степень извлечения Ni и Cu, Co | 0,1 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 5 | д | Степень извлечения драгоценных металлов | 0,1 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 6 | е | Продолжительность межремонтной компании | 0,1 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| 7 | ж | Потребность в дополнительной энергии для ведения процесса. Возможность ее повторного использования | 0,05 | 5 | 5 | 2 | 2 |
| 8 | з | Удельная производительность, т.шт/м$^2$/сут. | 0,05 | 4 | 5 | 2 | 2 |
| 9 | и | Требования к дополнительной энергии для ведения процесса (эл/энергия/углеводородное топливо) | 0,05 | 4 | 4 | 3 | 3 |
| 10 | к | Возможность переработки материалов рециклинга | 0,1 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| | | **Суммарный коэффициент SWOT-анализа внутренних факторов** | | 3,45 | 3,9 | 3,35 | 3,35 |
| | | | 1,00 | | | | |

* Кзн - коэффициент значимости фактора
где:
1 – Технология взвешенной плавки (ПВП);
2 – Технология плавки в жидкой ванне (печь Ванюкова);
3 – Рудно-термическая печь (РТП):
3.1 – РТП работающая на «зеленой/голубой»** эл.энергии;
3.2 – РТП работающая на «серой»*** эл.энергии.
** зеленая энергия производится из возобновляемых источников энергии; голубая от сжигания природного газа;
*** серая энергия производится путем сжигая твердых углесодержащего сырья и тяжелых углеводородов – уголь, нефть, мазут, сланец.

Продолжение Таблица 2 – Внешние факторы

| №, п/п | Литера | Критерии | Кзн*, %/100 | Оценка, в баллах, для типа плавильного агрегата | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | |
| | | | | | | 3.1 | 3.2 |
| | | **Внешние факторы** | | | | | |
| 1 | л | Наличие на месте необходимого обслуживающего персонала | 0,050 | 5 | 4 | 3 | 3 |
| 2 | м | Наличте команды специалистов, способных квалифицированно разработать, построить, ввести в эксплуатацию и вывести на проектную мощность общий проект производства на базе выбранной технологи | 0,050 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| 3 | н | Перспектива стабильности цены на электроэнергию | 0,150 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| 4 | о | Поставщики необходимых ресурсов для проведения межремонтной компании | 0,050 | 3 | 5 | 4 | 4 |
| 5 | п | Тип производства энергии в данной локации (зеленая/голубая/серая) | 0,200 | 4 | 4 | 5 | 2 |
| 6 | р | Ужесточение экологического законодательсва | 0,200 | 4 | 4 | 3 | 3 |
| 7 | с | Наличие санкционных рисков из-за использование лицензий недружественных стран | 0,150 | 3 | 5 | 5 | 5 |
| 8 | т | Поддержка науки государством и Компанией | 0,150 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| | | **Суммарный коэффициент SWOT-анализа внешних факторов** | 1,000 | 3,85 | 4,1 | 3,35 | 3,2 |
| | | **Общий суммарный коэффициент SWOT-анализа (внутренние и внешние факторы)** | | 7,3 | 8 | 6,7 | 6,55 |

* Кзн - коэффициент значимости фактора

2.2 присвоение каждому фактору для соответствующего агрегата коэффициента влияния;

3. Составление матрицы оценок SWOT-анализа на основе полученных результатов и коэффициентов. Суммарные результаты подсчета баллов по каждому элементу вносятся в таблицу;

4. Расчет технико-экономических показателей технологии (дополнительный этап количественного SWOT-анализа) и выбор наилучшей технологии, соответствующей целям данной работы.

По итогам SWOT-анализа две наилучшие технологии в дальнейшем будут предлагаться для сравнения в ходе детального технико-экономического обоснования.

Для анализа взяты два наиболее распространённых в РФ и мире типа автогенных агрегата – печь Ванюкова (плавка в жидкой ванне) и печь взвешенной плавки Outotek (взвешенная плавка). В качестве еще одного из типов плавильного агрегата для анализа, в данном случае теплопотребляющего агрегата, при-

нята печь рудно-термической плавки, в двух подвариантах – с использованием «зеленой» и «серой» энергии. До недавнего времени это был один из наиболее распространенных типов агрегатов для плавки сульфидного медно-никелевого сырья.

Все типы данных агрегатов продолжительное время эксплуатировались в Норильском промышленном районе и авторы хорошо знакомы с особенностями каждого типа.

Были приняты 10 внутренних факторов и 8 внешних для оценки каждого из трех типов головных плавильных агрегата, а также определены коэффициенты значимости для каждого фактора, отражающие воздействие того или иного

**Таблица 3 – Перекрестный SWOTанализ технологической схемы №1**

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|---|---|
| Высокая степень освоенности процесса**(**а) | Высокие требования к подготовке сырья (дополнительные затраты на подготовку сырья) **(в)** |
| Высокая степень утилизации серы (б) | Низкая степень извлечения Ni и Cu, Co **(г)** |
| Высокая степень извлечения драгоценных металлов **(д)** | Средняя степень удельной производительность плавильного агрегата (печи), т.шт/ м$^2$/сут **(з)** |
| Высокая продолжительность межремонтной кампании основных плавильных агрегатов **(е)** | Низкий уровень возможность переработки материалов рециклинга **(к)** |
| Низкий уровень потребности в дополнительной энергии для ведения процесса. Высокая возможность ее повторного использования **(ж)** | |
| Низкая потребность в дополнительной энергии для ведения процесса (эл/энергия/ углеводородное топливо) **(и)** | |
| **Возможности** | **Угрозы** |
| Наличие на месте необходимого квалифицированного технологического персонала **(л)** | Необходимость (средний уровень) формирования команды специалистов, способных квалифицированно разработать, построить, ввести в эксплуатацию и вывести на проектную мощность общий проект производства на базе выбранной технологии (м) |
| Высокая перспектива стабильности цены на электроэнергию **(н)** | Отсутствие поставщиков, необходимых ресурсов для проведения межремонтной компании (о) |
| Наличие типа производства энергии в данной локации (зеленая/голубая/серая) **(п)** | **Высокий уровень риска** ужесточения экологического законодательства **(р)** |
| Поддержка науки (пирометаллургии) Компанией (НН) **(т)** | **Высокий уровень** возникновения санкционных рисков из-за использования лицензий недружественных стран **(с)** |

параметра на капитальные и эксплуатационные затраты технологии. Обозначенный показатель выражается в долях процента. Коэффициенты значимости были определены авторами на основе их актуальности, освещенной в публикациях специализированных периодических изданий за последние 5 лет. В таблице 1 и 2 представлены результаты анализа.

Следует отметить, что впервые при проведении SWOT-анализа, экспертами были приняты в расчет такие факторы значимость которых проявилась в последние годы – возможность перерабатывать вторичное сырье (рециклинг), требования ESG-повестки по снижению эмиссии парниковых газов (далее ПГ) и использования преимущественно «зеле-

Таблица 4 – SWOT-анализ технологической схемы №2

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|---|---|
| Высокая степень утилизации серы **(**практически полная утилизация газов **)(**б) | Средняя степень извлечения Ni и Cu, Co **(г)** |
| Практически не требуется дополнительная подготовка сырья (нет затрат)**(**в) | Средняя степень освоенности процесса**(**а) |
| Низкий уровень потребности в дополнительной энергии для ведения процесса. Высокая возможность ее повторного использования **(ж)** | |
| Высокая удельная производительность, т.шт/ м$^2$/сут **(з)** | |
| Низкая потребность в дополнительной энергии для ведения процесса (эл/энергия/ углеводородное топливо) **(и)** | |
| Высокий уровень возможности переработки материалов рециклинга **(к)** | |
| Возможности | Угрозы |
| Наличие на месте необходимого квалифицированного технологического персонала **(л)** | Необходимость (средний уровень) формирования команды специалистов, способных квалифицированно разработать, построить, ввести в эксплуатацию на проектную мощность общий проект (м) |
| **Наличие поставщиков необходимых ресурсов для проведения межремонтной компании (о)** | |
| **Низкий уровень ужесточения экологического законодательства (р)** | |
| Низкий уровень возникновения санкционных рисков из-за использования лицензий недружественных стран **(с)** | |
| Поддержка науки (пирометаллургии) Компанией (НН) **(т)** | |

Таблица 5 – SWOT-анализ технологической схемы №3.1 (РТП на зеленой/голубой энергии)

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|---|---|
| Высокая степень освоенности процесса **(а)** | Высокая степень сложности утилизации серы **(б)** |
| Высокая степень извлечения Ni и Cu, Co **(г)** | Высокие требования к подготовке сырья (дополнительные затраты) **(в)** |
| Высокая степень извлечения драгоценных металлов **(д)** | Высокий уровень потребности в дополнительной энергии для ведения процесса. Низкая возможность ее повторного использования **(ж)** |
| Высокая продолжительность межремонтной кампании основных плавильных агрегатов **(е)** | Низкая удельная производительность печи (плавильного агрегата), т.шт/ м2/сут **(з)** |
| Высокий уровень возможности переработки материалов рециклинга **(к)** | Средняя потребность в дополнительной энергии для ведения процесса (эл/энергия/ углеводородное топливо) **(и)** |
| Возможности | Угрозы |
| **Наличие команды специалистов, способных квалифицированно разработать, построить, ввести в эксплуатацию и вывести на проектную мощность общий проект производства на базе выбранной технологии (м)** | Средняя степень наличия на месте необходимого обслуживающего персонала (необходимость обучения персонала) **(л)** |
| **Наличие поставщиков необходимых ресурсов для проведения межремонтной компании (о)** | Низкий уровень перспективы стабильности цены на электроэнергию **(н)** |
| **Низкий уровень** ужесточения экологического законодательства **(р)** | Наличие типа производства энергии в данной локации (зеленая/голубая/серая) **(п)** |
| Низкий уровень возникновения санкционных рисков из-за использования лицензий недружественных стран **(с)** | |
| Поддержка науки (пирометаллургии) Компанией (НН) **(т)** | |

ной» электроэнергии, а также санкционное давление недружественных стран. Во внутренних факторах это литеры «И» и «К», во внешних факторах литеры «П» и «С».

На основе оценок технологий, сведенных в матрице (таблицы №1, 2) в таблицах № 3, 4, 5, 6 приведен перекрестный SWOT-анализ сильных и слабых сторон каждого из агрегатов, а также возможности и угрозы (вызовы) внешней среды.

Таблица 6 – SWOT-анализ технологической схемы №3.2 (РТП на серой энергии)

| Сильные стороны | Слабые стороны |
|---|---|
| Высокая степень освоенности процесса**(**а) | Высокая степень сложности утилизации серы **(б)** |
| Высокая степень извлечения Ni и Cu, Co **(г)** | Высокие требования к подготовке сырья (дополнительные затраты)**(**в) |
| Высокая степень извлечения драгоценных металлов **(д)** | Высокий уровень потребности в дополнительной энергии для ведения процесса. Низкая возможность ее повторного использования **(ж)** |
| Высокая продолжительность межремонтной кампании основных плавильных агрегатов **(е)** | Низкая удельная производительность печи (плавильного агрегата), т.шт/ м$^2$/сут **(з)** |
| Высокий уровень возможности переработки материалов рециклинга **(к)** | Средняя потребность в дополнительной энергии для ведения процесса (эл/энергия/ углеводородное топливо) **(и)** |
| Возможности | Угрозы |
| **Наличие команды специалистов, способных квалифицированно разработать, построить, ввести в эксплуатацию и вывести на проектную мощность общий проект производства на базе выбранной технологии (м)** | Низкий уровень перспективы стабильности цены на электроэнергию **(н)** |
| **Наличие поставщиков необходимых ресурсов для проведения межремонтной компании (о)** | Отсутствие типа производства энергии в данной локации (зеленая/голубая/серая) **(п)** |
| Низкий уровень возникновения санкционных рисков из-за использования лицензий недружественных стран **(с)** | Низкая перспектива стабильности цены на электроэнергию (н) |
| | Законодательные ограничения по причине экологической не безупречности процесса **(р)** |

## Перекрестный SWOT-анализ пирометаллургических технологий

Согласно выполненному SWOT-анализу на основе определенных критериев, сильных и слабых сторон, из рассмотренных современных методов переработки медно-никелевых сульфидных концентратов на примере Норильского промышленного района наиболее перспективными являются автогенные технологии, использующие плавку в жидкой ванне, в данном случае плавку Ванюкова.

Они располагаются в следующей последовательности по эффективности:

- технологическая схема 2, основанная на плавке в печи Ванюкова;
- технологическая схема 1, основанная на плавке печи взвешенной плавки (ПВП);

- технологическая схема 3.1 – плавка в печах РТП, работающих на «зеленой» и «голубой» энергии;
- технологическая схема 3.2 – плавка в печах РТП, работающих на «серой» энергии.

Показано, что существенное влияние на балльную оценку SWOT-анализа оказывает уровень значимости оценки технологических рисков, что особенно актуально при рассмотрении новых, еще не внедренных в производство процессов, а также риски законодательных и санкционных ограничений, как элемент внешних угроз.

Выполненный количественный SWOT-анализ является базой для расчета технико-экономических показателей, основанных на экспертных оценках и помогающих более углубленно проанализировать технологии с позиций возможностей роста, преодоления угроз, нарастания слабых сторон и прочих важных показателей.

Проведенный SWOT-анализ показал существенное преимущество автогенных агрегатов по сравнению с рудно-термической плавкой. В виду близких значений оценки конкуренцию ПВП может составить только РТП работающее на «зеленой» энергии в том случае, если в данной промышленной локации имеется доступная электроэнергия, а цены на нее будут оставаться стабильными в прогнозируемом временном горизонте. Еще одним из факторов, которые могут повлиять на результаты такой оценки, это наличие обширной сырьевой базы, представленной техногенными, тугоплавкими материалами технологически пригодными для переработки в подобного рода агрегатах. В остальных случаях преимущество автогенных агрегатов, бесспорно.

Таким образом, для дальнейшей технико-экономической оценки, в рамках проведенного SWOT-анализа, можно принять технологии взвешенной плавки Оутотек и плавки Ванюкова.

## Список литературы


1 Процессы и аппараты цветной металлургии/ С.С. Набойченко и др./ - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. С 700.
2 Промышленные плавильные агрегаты для производства тяжелых цветных металлов/ Л.В. Крупнов, Н.В. Марченко и др. – Норильск, 2022. ISBN 978-5-89009-759-0.
3 Мечев В. В. и др. Автогенные процессы в цветной металлургии. — М. : Металлургия, 1991. — 413 с.
4 Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. – Челябинск : Металлургия, 1988. –С 432.
5 Проблема исчерпания минерально-сырьевых ресурсов земной коры/Л.В. Оганесян, Е.Г. Мирлин/Горная промышленность-2019, №6, С.100 – 105.
6 Рециклинг/под редакцией А.Я. Травянова/ МИСиС- М.2020. С.261
7 Направление поддержания сырьевой базы медно-никелевой подотрасли/Л.В. Крупнов, Д.О. Мидюков. П.В. Малахов//Обогащение руд-2022, №2, DOI: 10.17580/or.2022.02.06.
8 Применение SWOT-анализа для выбора вариантов пирометаллургической переработки медно-никелевых сульфидных концентратов. Часть 1. Выбор вариантов пирометаллургической переработки медно-никелевых сульфидных концентратов на основе SWOT-анализа/И. Ю. Пархоменко, Л. Б. Цымбулов, К. П. Злотников, Е. Ю. Сидорова// ISSN 0372-2929 Цветные металлы. 2020. № 12. С. 9–16. DOI: 10.17580/tsm.2020.12.01;
9 Brylina I. V. The potential of SWOT analysis for building models of know-ledge strategies. Ideas and Ideals. 2019. Vol. 11, No. 1. pp. 162–174.
10 Maysak O. S. SWOT analysis: Object, factors, strategies. The problem of finding links between factors. Upravlenie v tekhnicheskikh sistemakh. 2013. No. 1. pp. 151–157.

# APPLICATION OF SWOT ANALYSIS FOR SELECTION OF A PROCESS FOR SMELTING OF COPPER-NICKEL SULPHIDE MATERIALS ACCOUNTING FOR VARIOUS FACTORS

***Krupnov L.V.*[1], *Parkhomenko I.Yu.*[2],**
[1] Polar Division of PJSC «MMC "Norilsk Nickel», Norilsk, Russia
[2] Gipronickel Institute, Saint Petersburg, Russia
KrupnovLV@nornik.ru

## Abstract

Economic evaluation of any investment project is a complex task based on multifactor predictive analysis of technical and economic indicators of future enterprise. Such task is performed by strategic planning divisions of companies, engineering firms or design institutes. Typical error of resulting feasibility study is ~25-30%, and can be as high as 50% at a stage of initial evaluation when market and social development trends are not clearly defined. In a context of growing pressure on metallurgical industry related to raw material limitations, high metal market volatility, environmental demands of society and ESG issues, only those companies will make a progress, which are able to deal with the challenges in the competent and effective manner, develop and launch the manufacturing of high-demand products compliant with green economy standards. Under these circumstances, SWOT analysis becomes a tool that can help companies to identify directions for further development.

*keywords: SWOT analysis, ESG, Vanyukov Furnace, electric ore-smelting furnace (EOSF), Outotec Flash Smelting, greenhouse gases (GHG), feasibility study (FS).*

## References

1 Naboichenko et al. Processes and apparatuses of non-ferrous metallurgy. - Ekaterinburg: GO VPO USTU-UPI. 2005. P. 700.
2 Krupnov L.V., Marchenko N.B. Commercial smelting facilities for production of heavy non-ferrous metals. Norilsk. 2022. ISBN 978-5-89009-759-0.
3 Mechev V.V. et al. Autogenic processes of non-ferrous metallurgy. M.Metallurgia. 1991. p. 413.
4 Vanyukov A.V., Utkin N.I. Comprehensive processing of nickel and copper raw materials. Chelyabinsk: Metallurgia. 1988. p. 432.
5 Oganesyan L.V., Mirlin E.G. Issue of resource depletion in Earth crust. Russian Mining Industry. 2019. No. 6. pp. 100-105.
6 Recycling. Edited by Travyanov A.Ya. MISiS. Moscow. 2020.261
7 Krupnov L.V., Midyukov D.O., Malakhov P.V. Maintenance of raw material basis of copper-nickel industry. Obogaschenie rud. 2022. No. 2. DOI: 10.17580/or.2022.02.06.
8 Parkhomenko I.Yu., Tsymbulov L.B., Zlotnikov K.P., Sidorova E.Yu. Application of SWOT analysis to select options of pyrometallurgical processing of copper-nickel sulphide concentrates. Part 1. Selection of options for pyrometallurgical processing of copper-nickel sulphide concentrates base on SWOT analysis. ISSN 0372-2929. Non-Ferrous Metals. 2020. No. 122. pp. 9–16. DOI: 10.17580/tsm.2020.12.01;
9 Brylina I. V. The potential of SWOT analysis for building models of knowledge strategies. Ideas and Ideals. 2019. Vol. 11, No. 1. pp. 162–174.
10 Maysak O. S. SWOT analysis: Object, factors, strategies. The problem of finding links between factors. Upravlenie v tekhnicheskikh sistemakh. 2013. Vo. 1. pp. 151–157.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.422-436

# ИЗУЧЕНИЕ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОНИ МАНСУР ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ ГАЗАМИ

***Асроров Б.И., Бахриддинзода Ш.Б., Гайбуллаева З.Х.***
Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими,
г. Душанбе, Таджикистан

Для выполнения развернутой программы экономического и социального развития Таджикистана в промышленное производство требуется вовлечь существующие минерально-сырьевые ресурсы, добыча и обогащение которых связаны со значительными затратами. Это в полной мере относится к рудам тяжелых цветных металлов, так как содержание металлов в них снижается, а химико-минералогический состав становится все более сложным. В результате в металлургический передел поступают в основном коллективные концентраты, переработка которых традиционными способами затруднительна, а иногда и невозможна.

В настоящий период в стране возникает необходимость в экономии сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов, повышении комплексности использования сырья, интенсификации технологических процессов, снижении себестоимости продукции и необходимость выполнения требований охраны окружающей среды. Всем перечисленным требованиям в большей степени удовлетворяют новые высокоинтенсивные процессы плавки в распыленном состоянии и в жидкой ване активным воздействием кислородного дутья [1]. В нынешний период на свинцово-цинковых металлургических предприятиях действующих на базе месторождений Зарнисори Шимоли и Алтын Топкан проводятся серьёзные работы по освоению кислородно-взвешенной циклонной электротермической плавки и плавке в жидкой ванне.

Наряду с этим для сульфидных свинец содержащих материалов разрабатываются способы непосредственного получения чернового свинца с помощью различных восстановителей: твердого углерода, монооксида углерода, карбида кальция, водорода, природного газа, и других видов углеводородного топлива [2-6]. Непосредственная обработка расплавленных систем в присутствии восстановителя позволяет селективно извлекать металлы в различные продукты. Так, при переработке сложных полиметаллических материалов свинец получается в виде металла, медь и железо переходят в штейн, цинк возгоняется [7].

В пирометаллургическом производстве тяжелых цветных металлов традиционным направлением считаются восстановление металлов из кислородных соединений с использованием углеродсодержащих восстановителей. Исторически сложилось таким образом, что первоначально металлы добывали из окисленных руд восстанавливая ее из кислородных соединений углеродом древесного угля. Это обусловило дальнейшее использование приема перера-

**Таблица 1 – Химические составы полиметаллических свинцово цинковых концентратов**

| Элемент | Концентрат №1, % масс. | Концентрат №2, % масс. |
|---|---|---|
| Pb | 46,569 | 50,613 |
| S | 21,886 | 16,426 |
| Zn | 4,016 | 16,233 |
| Fe | 20,693 | 4,849 |
| Cu | 2,037 | 2,687 |
| Si | 3,887 | 8,170 |
| Al | 1,297 | 0,866 |
| K | 0,907 | – |
| Ca | – | 0,703 |

ботки сульфидных материалов по схеме окислительный обжиг-восстановление. Параллельно с указанным изучалось восстановление оксидов металлов в газовых атмосферах, одним из которых является водяной газ (ВГ) $H_2$ –$H_2O$- CO-$CO_2$, при строго определенном составе и оптимальной динамике газовых потоков. Возможны различные технологии получения газовой смеси нужного состава [8]

Настоящая работа посвящена изучению пирометаллургической переработки полиметаллических свинцово цинковых концентратов месторождения Кони Мансур с использованием восстановительных газов полученных газификацией угля месторождения Фон Ягноб.

Использование углей для газификации обусловлена тем, что Таджикистан, не имея достаточного количества собственного газообразного и жидкого топлива полностью зависит от их поставок из других стран. Поэтому наряду с поиском альтернативных источников топлива и энергии заслуживают особого внимания вопросы использования ресурсов угля, как потенциального источника углеводородов, химических продуктов и водорода [9]. Запасы угля в настоящий период составляет в Таджикистане более 3 млн тонн, а принятая «Концепции развития угольной отрасли Таджикистана к 2030 г» планирует выработку угля более, чем на 10 млн. тонн. В связи с этим одним из перспективных направлений использование угля является его газификация. В зависимости от окислителей угля можно получить генераторный газ разного состава. Одним из таких видов генераторных газов является водяной газ, который преимущественно состоит из оксида углерода (CO) и водорода ($H_2$), широко применяемый в металлургической промышленности для восстановления металлов [10].

В наших исследованиях для восстановления использованы пробы двух партий концентрата Адрасманского горно-обогатительного комбината, перерабатывающие руды месторождений Кони Мансур. Обе партии концентрата получены флотационным обогащением руды, являются свинцово цинковыми

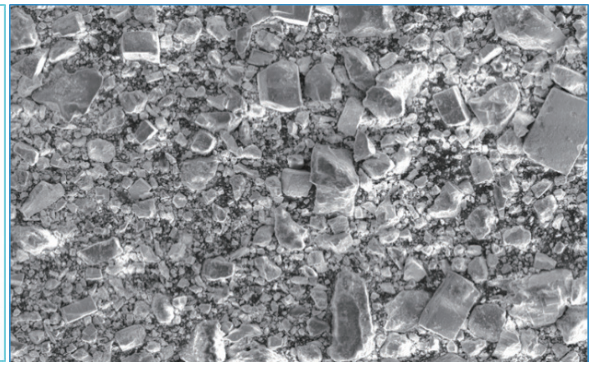


Рисунок 1 – Фотографическое изображение пробы концентрата
Рисунок 2 – Электронно- микроскопическое изображение концентрата

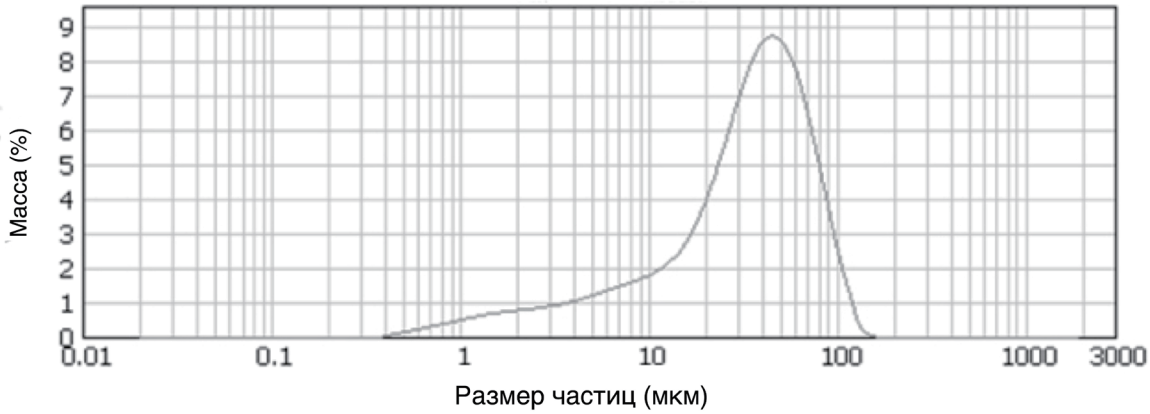



Рисунок 3 – Распределение размеров частиц концентрата месторождения Кони Мансур

полиметаллическими концентратами. Были определены гранулометрический состав, химический состав, минералогический состав исследуемых концентратов. В таблице 1 приведены результаты анализа химического состава обоих концентратов.

Фотографическое изображение концентратов, который получен в форме измельченного, мелко просеянного порошка с характерной зеленовато-черной окраской с легким желтоватым тоном представлен на рис.1. Результат структурного анализа этих концентратов с крупно гранулированной структурой приведен на рис.2.

В ходе исследования определены распределения размеров частиц, с целью очертания последовательных шагов для определения механизма реакций восстановления сульфидов металлов газами. Анализы размеров частиц концентратов отображают одномодальное распределение. Значения размеров частиц для обоих партий концентратов различны и изменяются в диапазонах 0.84-148.26 мкм (рис.3).

Для определения минералогического состава полиметаллических свинцово цинковых концентратов Кони Мансур провели рентгенофазовые анализы, которые показывают, что минералоги-

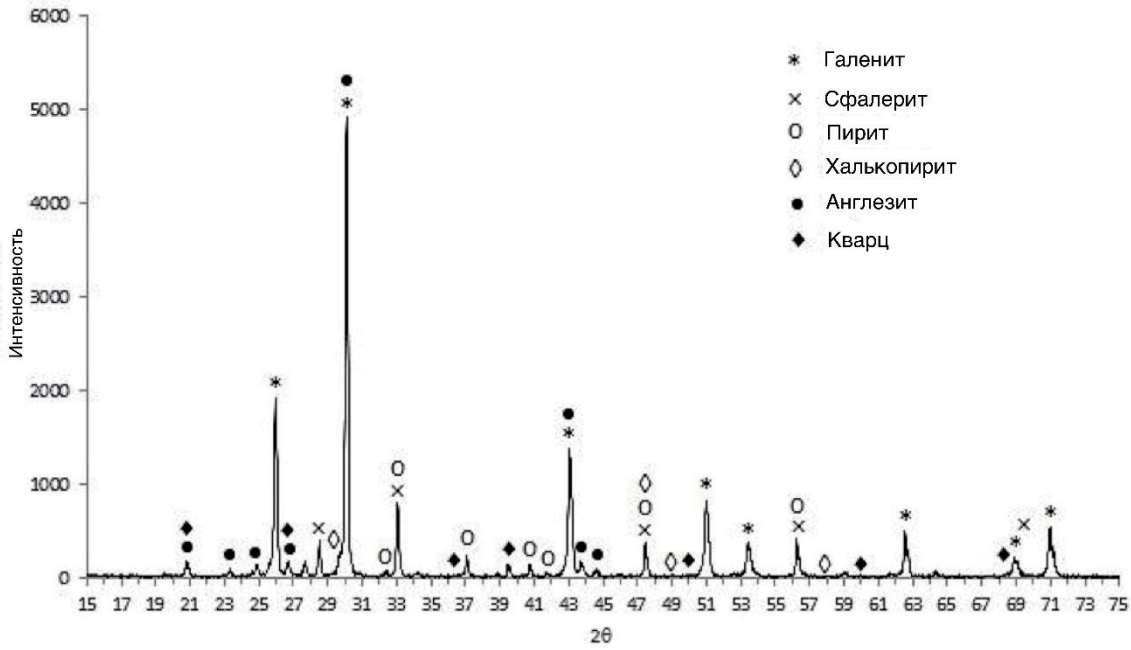



Рисунок 4 – График рентгенофазового анализа свинцово цинкового концентрата месторождения Кони Мансур

ческий состав концентратов состоит из галенита (-JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (-JCPDS NO: 00-005-0566), пирита (-JCPDS NO: 00-042-1340), халькопирита (-JCPDS NO: 00-037-0471), англезита (-JCPDS NO: 00-036-1461) и кварца (-JCPDS NO: 00-046-1045) в качестве основных фаз (рис.4).

Для получения восстановительного газа пирометаллургической переработки свинцово цинкового концентрата, проведён процесс газификации угля с использованием двухступенчатого реактора (рис.5).

Предварительный нагрев угля, отделения от углерода сопутствующих компонентов и газификация углерода окислителем осуществляют в двухступенчатом реакторе с двойным корпусом. Реактор разделён на две камеры: верхнюю (А) и нижнюю (Б) ступени. Реактор состоит из внешнего футерованного корпуса 1 и внутреннего стального корпуса 2. Измельченный уголь до через загрузочные устройства 3 подают во внутрь камеры 4 верхней ступени реактора А и за счёт нагревания от тепла, передающего через внутреннюю стальную стенку 2 нагревается до температур 650 −700 °С. При температурах 300−350 °С из состава угля выделяют все летучие компоненты (бензол и его гомологи 90-170 °С; фенолы и пиридины 170-200 °С; нафталеновая фракция 210 -230 °С; метилнафталены 230- 270 °С; антрацены 270- 350 °С), которые отводятся из реактора через штуцер для отвода газообразных летучих и смолистых компонентов угля 5 в конденсационную колонну 14 для охлаждения и последующего разделения. При температурах 500−550 °С из оставшейся нагретой смеси выделяют все смолистые вещества (каменноугольный пек), которые также отводятся через штуцер для отвода 5 из реактора в указанную конденсационную колонну.

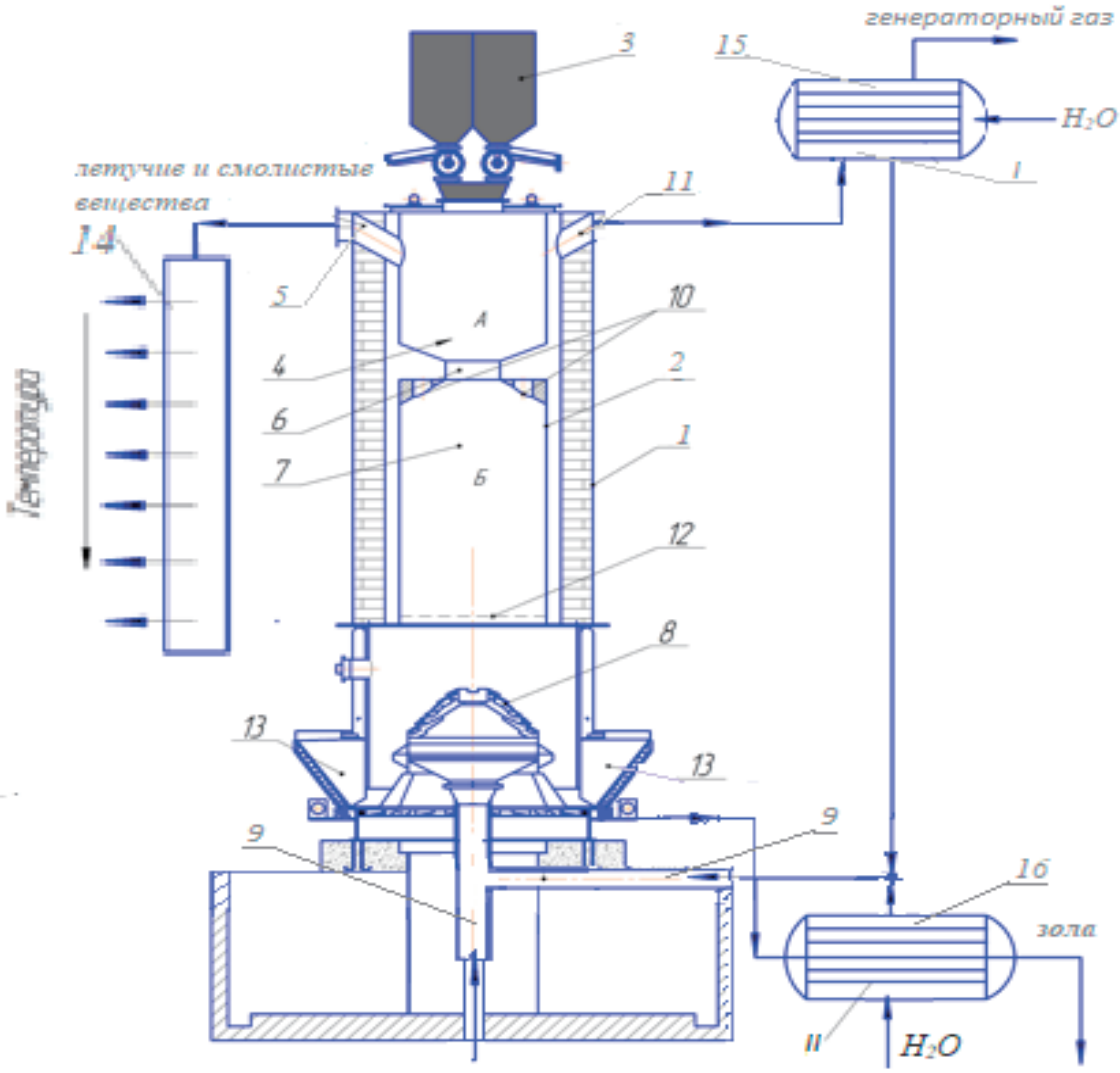



Рисунок 5 – Двухступенчатый реактор для получения восстановительного газа

А- верхняя ступень реактора;
Б- нижняя ступень реактора;

1- внешний футерованный корпус реактора;

2- внутренний стальной корпус реактора;

3- загрузочное устройство для подачи угля в реактор;

4- камера реактора нагрева угля и получения пластифицированного углерода;

5- штуцер для отвода газообразных летучих и смолистых компонентов состава угля;

6- устройство для подачи углерода из верхней ступени в нижнюю ступень реактора;

7- камера реактора для газификации углерода;

8-вращающаяся колосниковая решетка для распределения газообразного окислителя в объёме зоны газификации углерода;

9- входной штуцер для подачи веществ окислителей в реактор;

10- вертикальное решетчатое отверстие;

11- выходной штуцер для отвода генераторного газа из реактора;

12- решетка для улавливания не прореагировавшихся частиц углерода;

13- выходное устройство для выгрузки золы из реактора;

14- конденсационная колонна;

15- котел утилизатор (I) генераторного газа;

16- котел утилизатор (II) золы.

После отделения летучих и смолистых веществ очищенный углерод пластифицируют при температурах 650–700 °С и в пластифицированном состоянии через выходное устройство 6, соединяющее верхнюю и нижнюю ступени реактора, поступает в камеру 7 нижней ступени Б реактора для газификации. В камеру 7 нижней ступени реактора через вращающуюся колосниковую решетку 8 и входной штуцер 9 подают водяной пар при температуре до 1050 °С для получения водяного газа, состоящего из водорода и оксида углерода в соотношении $H_2$: CO=1:1 по объёму. В реактор подают водяной пар, согласно стехиометрическому соотношению C: $H_2O$=1:1 для протекания реакции неполного окисления углерода с образованием $H_2$ и CO. Применяется аллотермический нагрев реактора, который обеспечивает повышение температуры углерода с 700 до 1050 °С и способствует протеканию химической реакции.

Полученный водяной газ используют в пирометаллургическом процессе восстановления металлов свинцово цинкового концентрата. Смесь газов из водорода и окиси углерода с температурой 1050 °С направляют в межкорпусное пространство окислительного реактора полиметаллического свинцово цинкового концентрата. Одновременно, в зону реакции реактора окисления концентрата подаётся предварительно нагретый воздух для осуществления пирометаллургического способа окисления галенита и других минералов состава концентрата по реакциям:

$$PbS + 3/2O_2 = PbO + SO_2 + 413{,}7\ кДж/моль, \quad (1)$$

$$ZnS + 3/2O_2 = ZnO + SO_2 + 890{,}0\ кДж/моль. \quad (2)$$

$$2FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2 + 1655\ кДж/моль, \quad (3)$$

$$2CuFeS_2 + 4O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 4SO_2 + 2FeSiO_2. \quad (4)$$

Окислительный реактор состоит из двух зон: верхняя зона - зона реакции окисления галенита и его сопутствующих минералов, осуществляемая при температуре до 1050 °С, нижняя зона - зона охлаждения водяного газа и образующихся твёрдых оксидов до 300 °С путём нагрева воздуха до температуры начала окисления галенита и других минералов состава концентрата. Для охлаждения продуктов окисления минералов состава концентрата и восстановительного газа и передачи их тепла, используют противоточное движение воздуха в нижней зоне реактора окисления. Таким образом, на выходе из реактора температура водяного газа и продуктов окисления минералов концентрата составляет 300 °С. Такое снижение температуры водяного газа и продуктов окисления минералов концентрата необходимо, чтобы в восстановительном реакторе с учётом выделяемого тепла восстановительных реакций температура реакционной среды восстановления свинца поддерживалась на уровне 350-380 °С.

Из окислительной части смесь твёрдых оксидов поступает в восстановительный реактор. Газы, образующиеся при реакциях (1) - (4), из реакционной зоны направляют в межкорпусное пространство реактора предварительного нагрева угля. а также в реакционной зоне окислительного реактора за счёт инертных газов состава воздуха и выделяемых при реакциях окисления минералов состава концентрата образуется многокомпонентная смесь, состоящая в основном из сернистого ангидрида $SO_2$,

азота $N_2$, аргона Ar и других примесей состава воздуха. Данная смесь с температурой до 1000 °С выводится из реактора и подается в межкорпусное пространство реактора нагрева угля для его нагрева до температуры 700 °С и далее утилизируется по назначению.

Из окислительного реактора, также выводят водяной газ с температурой до 300 °С и подают снизу в реактор восстановления свинца навстречу твёрдым оксидным материалам.

Состав водяного газа на входе в реактор восстановления оксидов состоит из водорода $H_2$ и окиси углерода CO, однако на выходе из реактора состав газа меняется, и он состоит из $CO_2$ и $H_2O$ из-за протекания реакций восстановления металлов (на примере свинца) из оксида по реакциям:

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O + 93.1 \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2 + 60.9 \text{ кДж/моль}. \quad (6)$$

При изучении кинетики восстановления оксидов свинца (ромбической и тетрагональной модификации) по реакции (5) в интервале температур 350-380 °С определена зависимость степени восстановления свинца от времени реакции, которая описывается уравнением первого порядка. Обе модификации оксида свинца показали одинаковое отношение к водороду. Энергия активации реакции восстановления оксида свинца водородом (5) варьируется в пределах от 85,8 до 93,1 кДж/моль.

Черновой свинец выводится из реактора восстановления и в теплообменнике-холодильнике охлаждается до нормальных температур. Из зоны реакции восстановительного реактора газы, состоящие из водяного пара и двуокиси углерода ($H_2O+CO_2$), поступают в теплообменник-холодильник и охлаждаются до 18-20 °С. При охлаждении газов конденсируется водяной пар в виде конденсата $H_2O$, который выводится снизу холодильника, оставшийся двуокись углерода $CO_2$ направляется в хранилище для дальнейшего использования по назначению.

## Выводы

В работе приведены технологические решения производства тяжелых цветных металлов из конкретных типов концентратов. Рассмотрен пирометаллургический способ переработки свинцово цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур с использованием восстановительных газов полученных газификацией угля Фон Ягноб в двухступенчатом реакторе. Определена энергия активации реакции восстановления оксида свинца (ромбической и тетрагональной модификации) в интервале температур 350-380°С водородом, которая варьируется в пределах от 85,8 до 93,1 кДж/моль.

## Список литературы


1 Дигонский С.В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов. М.: Наука. 2007. -137с.
2 Маслов В.И., Шустров А.Ю., Маценко Ю.А. Содовая электро-плавка как способ переработки низкосортного свинцового сырья. Цветные металлы. 2000. №11-12. –С.66-68.
3 Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Твердофазное восстановление меди и свинца карбидом кальция. Известия вузов. Цветная металлургия.2013. №4. – С. 110-116.
4 Крутилин А.Н., Кухарчук М. Н. Сычева О.А. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом. Литье и металлургия. №2 (65). 2012. – С. 23-30.
5 Циново Ю.Н., Занозина В.Ф., Зорин А.Д., Швецов С.М. Способ получения металлов восстановлением их оксидов водородом. Патент RU 2395595.
6 Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении металла природным газом из оксидов. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. №1 (63). 2020. – С. 84-86.
7 Онаев И.А., Спитченко В.С. Восстановление сульфидов. Алма-Ата: Наука. 1988. – 144 с.
8 Кузнецов Е.С., Качурина О.И. Термодинамический анализ процессов восстановления оксида железа с использованием углерода и паров воды. Извести высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 2019. Том 62. №5. –С. 394-406.
9 Абдарахимов Б.А., Охунов Р.В. Угольная промышленность Таджикистана: состояние и перспективы развития. -Душанбе: «Недра», 2011. - 138 с.
10 Коробецкий И. А. Уголь – химическое сырье XXI века // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2007.– № 3.– С. 32.

# STUDY OF PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF KONY MANSUR POLYMETALLIC LEAD-ZINC CONCENTRATES WITH REDUCING GASES

*Asrorov B.I., Bakhriddinzoda Sh.B., Gaibullaeva Z.H.*
Tajik Technical University named by academician M.S.Osimi,
Dushanbe, Tajikistan

In order to implement the extensive program of economic and social development of Tajikistan, industrial production requires the involvement of existing mineral resources, the extraction and enrichment of which are associated with significant costs. This fully applies to ores of heavy non-ferrous metals, as the metal content in them decreases, and the chemical and mineralogical composition becomes more and more complex. As a result, the metallurgical process receives mainly collective concentrates, the processing of which by traditional methods is difficult, and sometimes impossible.

At present, there is a need in the country to save raw materials, fuel and energy and other material resources, increase the complexity of the use of raw materials, intensify technological processes, reduce production costs and the need to comply with environmental protection requirements. All of the above requirements are met largely by new high-intensity processes of melting in atomized state and in a liquid bath by the active action of oxygen blast [1]. Currently, lead-zinc metallurgical enterprises operating based on the Zarnisori Shimoli and Altyn Topkan deposits are carrying out serious work on the development of oxygen-weighted cyclone electrothermal smelting and smelting in a liquid bath.

Along with this, for sulfide lead-containing materials, methods are being developed for the direct production of crude lead using various reducing agents: solid carbon, carbon monoxide, calcium carbide, hydrogen, natural gas, and other types of hydrocarbon fuels [2–6]. Direct treatment of molten systems in the presence of a reducing agent makes it possible to selectively extract metals into various products. Thus, in the processing of complex polymetallic materials, lead is obtained in the form of a metal, copper and iron are converted into matte, and zinc is sublimated [7].

In the pyrometallurgical production of heavy non-ferrous metals, the traditional direction is the reduction of metals from oxygen compounds using carbon-containing reducing agents. Historically, metals were mined from oxidized ores by reducing it from oxygen compounds with the carbon of charcoal. This led to the further use of the method of processing sulfide materials according to the oxidative roasting-reduction scheme. In parallel with the above, the reduction of metal oxides in gas atmospheres, one of which is water gas (WG) $H_2$ –$H_2O$-CO-$CO_2$, was studied with a strictly defined composition and optimal dynamics of gas flows. Various technologies for obtaining a gas mixture of the desired composition are possible [8]

This work is devoted to the study of pyrometallurgical processing of polymetallic lead-zinc concentrates from the Koni Mansur deposit using reducing

Table 1 – Chemical compositions of polymetallic lead-zinc concentrates

| Element | Concentrate No. 1, % wt. | Concentrate No. 2, % wt. |
|---|---|---|
| Pb | 46,569 | 50,613 |
| S | 21,886 | 16,426 |
| Zn | 4,016 | 16,233 |
| Fe | 20,693 | 4,849 |
| Cu | 2,037 | 2,687 |
| Si | 3,887 | 8,170 |
| Al | 1,297 | 0,866 |
| K | 0,907 | - |
| Ca | - | 0,703 |

gases obtained by coal gasification from the Fon Yagnob deposit.

The use of coal for gasification is because Tajikistan, not having enough of its own gaseous and liquid fuels, is completely dependent on their supplies from other countries. Therefore, along with the search for alternative sources of fuel and energy, the issues of using coal resources as a potential source of hydrocarbons, chemical products, and hydrogen deserve special attention [9]. Coal reserves in Tajikistan currently amount to more than 3 million tons, and the adopted "Concept for the Development of the coal Industry of Tajikistan to 2030" plans to produce coal for more than 10 million tons. In this regard, one of the promising areas for the use of coal is its gasification. Depending on the coal oxidizers, generator gas of different composition can be obtained. One of the same types of generator gases is water gas, which mainly consists of carbon monoxide (CO) and hydrogen ($H_2$), widely used in the metallurgical industry for the reduction of metals [10].

In our studies, samples of two batches of concentrate from the Adrasman Mining and Processing Plant, processing ores from the Koni Mansur deposits, were used for recovery. Both batches of the concentrate were obtained by flotation ore enrichment they are lead-zinc polymetallic concentrates. The granulometric composition, chemical composition, mineralogical composition of the studied concentrates were determined. Table 1 shows the results of the analysis of the chemical composition of both concentrates.

A photographic image of the concentrates, which is obtained in the form of a crushed, finely sieved powder with a characteristic greenish-black color with a slight yellowish tone, is shown in Fig.1. The result of the structural analysis of these concentrates with a coarse granular structure is shown in Fig.2.

In the course of the study, particle size distributions were determined in order to outline successive steps for determining the mechanism of reactions for the reduction of metal sulfides with gases. Particle

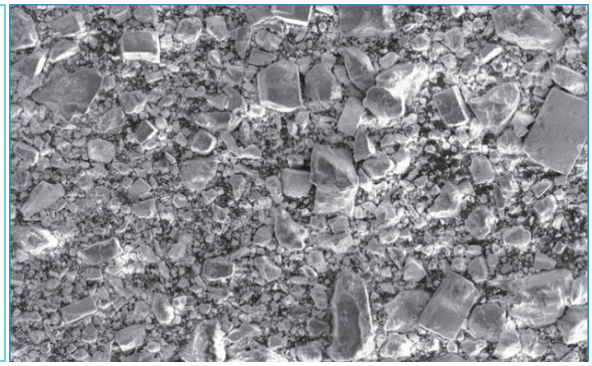


Figure 1 – Photographic image of a concentrate sample
Figure 2 – Electron microscopic image of the concentrate

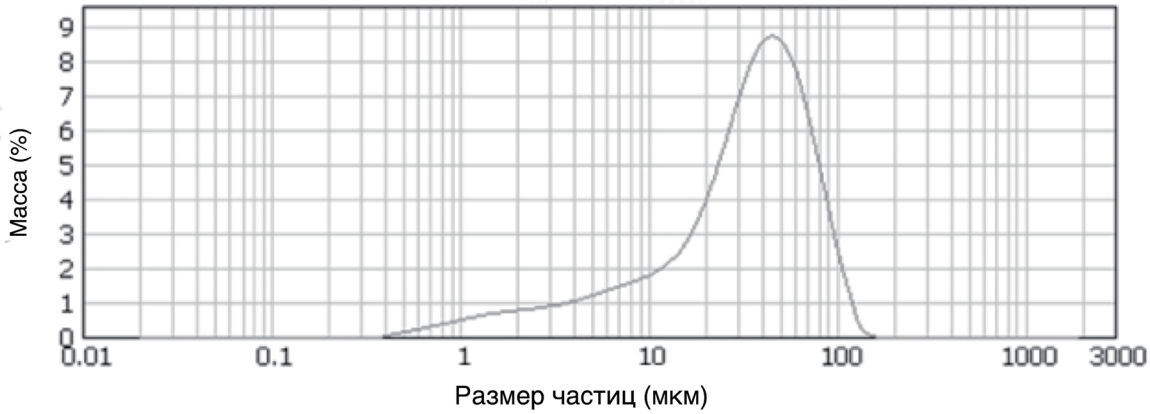



Figure 3 – Particle size distribution of concentrate from the Koni Mansur deposit

size analyzes of the concentrates show a unimodal distribution. The particle size values for both batches of concentrates are different and vary in the range of 0.84-148.26 μm (Fig. 3).

To determine the mineralogical composition of polymetallic lead-zinc concentrates, Koni Mansur conducted X-ray phase analyzes, which show that the mineralogical composition of the concentrates consists of galena (PbS-JCPDS NO: 00-005-0592), sphalerite (ZnS-JCPDS NO: 00-005-0566) , pyrite (FeS_2-JCPDS NO: 00-042-1340), chalcopyrite (CuFeS_2-JCPDS NO: 00-037-0471), anglesite (PbSO_4-JCPDS NO: 00-036-1461), and quartz (SiO_2-JCPDS NO: 00-046-1045) as the main phases (Fig. 4).

To obtain a reducing gas from pyrometallurgical processing of lead-zinc concentrate, a coal gasification process was carried out using a two-stage reactor (Fig. 5).Coal preheating, separation of accompanying components from carbon, and carbon gasification with an oxidizer are carried out in a two-stage double-vessel reactor. The reactor is divided into two chambers: upper (A) and lower (B) stages. The reactor consists of an outer lined vessel 1 and an inner steel vessel 2. Crushed coal is fed through loading devices 3 into the chamber 4 of the upper

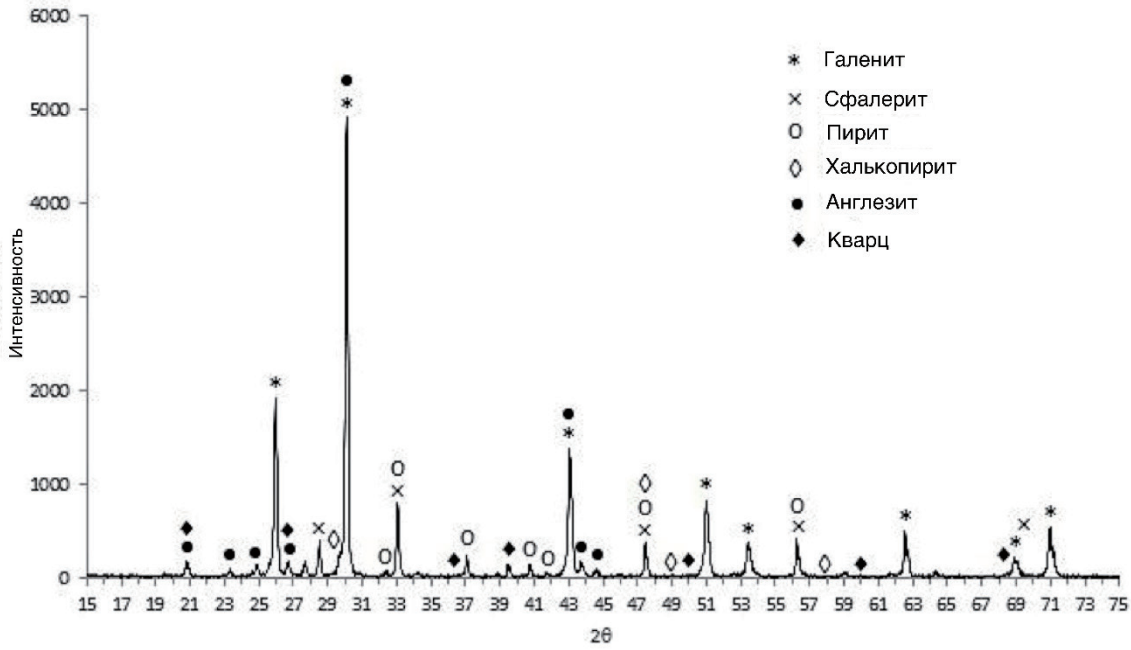



Figure 4 – Graph of X-ray phase analysis of the lead-zinc concentrate of the Koni Mansur deposit

stage of the reactor A and, due to heating from heat transmitted through the inner steel wall 2, is heated to temperatures of 650 – 700 °C. At temperatures of 300 – 350 °C, all volatile components (benzene and its homologues 90–170 °C; phenols and pyridines 170–200 °C; naphthalene fraction 210–230 °C; methylnaphthalenes 230–270 °C; anthracenes 270–35 0°C) are released from the composition of coal, which are discharged from the reactor through a fitting for removing gaseous volatile and resinous components of coal 5 into the condensation column 14 for cooling and subsequent separation. At temperatures of 500 – 550 °C, all resinous substances (coal tar pitch) are separated from the remaining heated mixture, which are also discharged through the outlet fitting 5 from the reactor to the indicated condensation column. After the separation of volatile and resinous substances, the purified carbon is plasticized at temperatures of 650 – 700 °C and, in a plasticized state, through the outlet device 6 connecting the upper and lower stages of the reactor, it enters chamber 7 of the lower stage B of the reactor for gasification.

Water vapor is supplied to the chamber 7 of the lower stage of the reactor through a rotating grate 8 and an inlet fitting 9 at a temperature of up to 1050 °C to obtain a water gas consisting of hydrogen and carbon monoxide in the ratio $H_2$: CO = 1: 1 by volume. Water vapor is supplied to the reactor according to the stoichiometric ratio C:$H_2O$=1:1 for the reaction of incomplete oxidation of carbon with the formation of $H_2$ and CO. Allothermic heating of the reactor is used, which provides an increase in the carbon temperature from 700 to 1050 °C and promotes the chemical reaction.

The resulting water gas is used in the pyrometallurgical process for the reduction of lead-zinc concentrate metals. A mixture of gases from hydrogen and carbon monoxide with a temperature of 1050 °C is sent to the

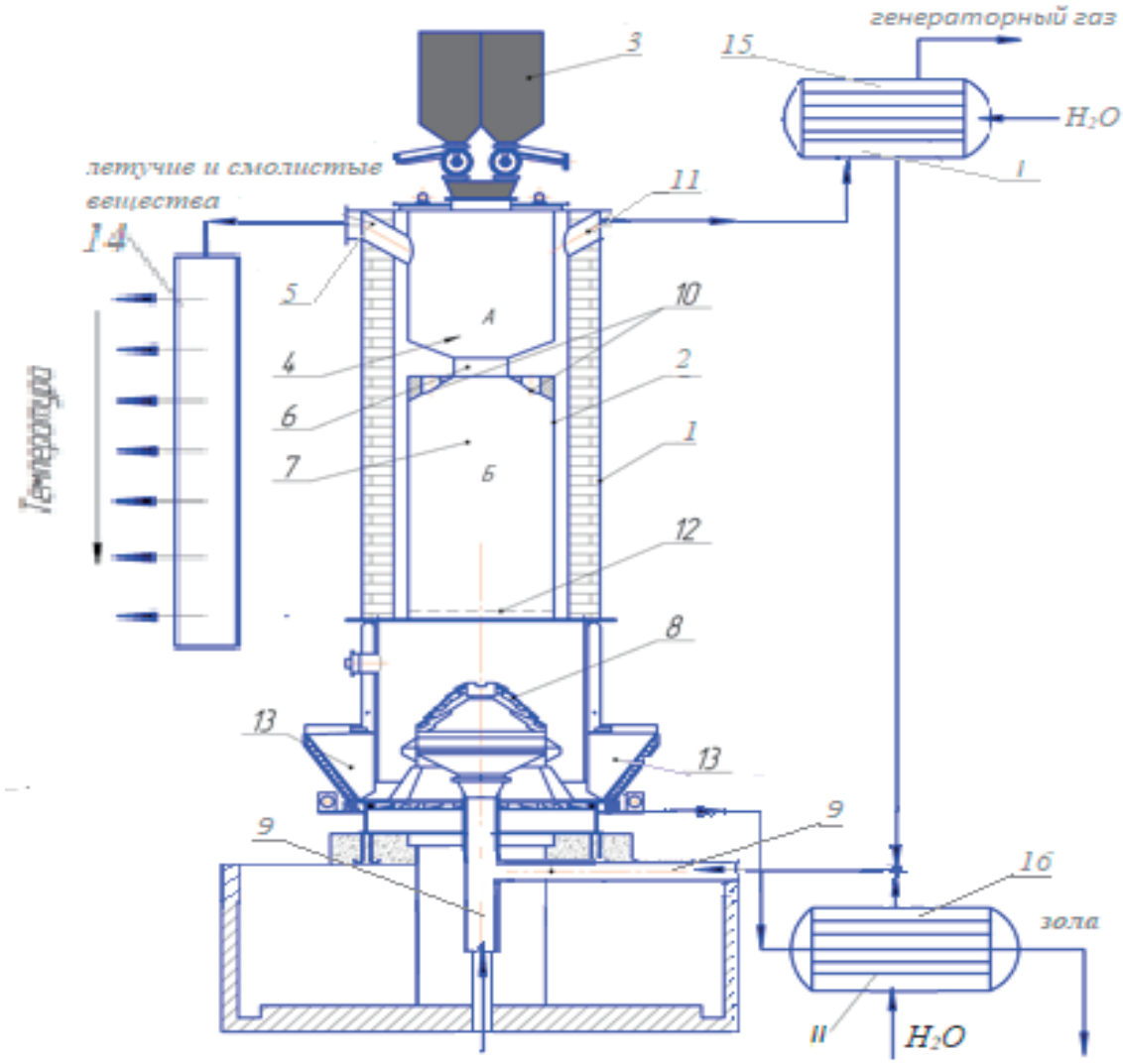



Figure 5 – Two-stage reducing gas reactor

A - the upper stage of the reactor;

B - lower stage of the reactor;

1 - outer lined reactor vessel;

2 - internal steel reactor vessel;

3 - loading device for supplying coal to the reactor;

4 - chamber reactor for heating coal and obtaining plasticized carbon;

5 - fitting for the removal of gaseous volatile and resinous components of the coal composition;

6 - device for supplying carbon from the upper stage to the lower stage of the reactor;

7 - reactor chamber for carbon gasification;

8 - rotating grate for the distribution of gaseous oxidizer in the volume of the carbon gasification zone;

9 - inlet fitting for supplying oxidizer substances to the reactor;

10 - vertical lattice hole;

11 - outlet fitting for removal of generator gas from the reactor;

12 - grate for trapping unreacted carbon particles;

13 - output device for unloading ash from the reactor;

14 - condensation column;

15 - waste heat boiler (I) generator gas;

16 - waste heat boiler (II) ash.

inter-vessel space of the oxidizing reactor of a polymetallic lead-zinc concentrate. At the same time, preheated air is supplied to the reaction zone of the concentrate oxidation reactor for the implementation of the pyrometallurgical method for the oxidation of galena and other minerals of the concentrate composition according to the reactions:

$$PbS + 3/2O_2 = PbO + SO_2 + 413{,}7 \text{ kJ/mol}, \quad (1)$$

$$ZnS + 3/2O_2 = ZnO + SO_2 + 890 \text{ kJ/mol}. \quad (2)$$

$$2FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2 + 1655 \text{ kJ/mol}, \quad (3)$$

$$2CuFeS_2 + 4O_{2+} 2SiO_2 = \\ = 2Cu + 4SO_2 + 2FeSiO_2. \text{ kJ/mol}. \quad (4)$$

The oxidizing reactor consists of two zones: the upper zone is the reaction zone for the oxidation of galena and its associated minerals, carried out at temperatures up to 1050 °C, the lower zone is the zone for cooling water gas and the resulting solid oxides to 300 °C by heating air to the temperature of the onset of oxidation of galena and other minerals concentrate composition. To cool the products of oxidation of minerals of the composition of the concentrate and reducing gas and transfer their heat, countercurrent air movement is used in the lower zone of the oxidation reactor. Thus, at the exit from the reactor, the temperature of the water gas and the oxidation products of the minerals of the concentrate is 300 °C. Such a decrease in the temperature of the water gas and the products of oxidation of the minerals of the concentrate is necessary so that in the reduction reactor, taking into account the heat generated by the reduction reactions, the temperature of the reaction medium for the reduction of lead is maintained at the level of 350 -380 °C.

From the oxidizing part, the mixture of solid oxides enters the reduction reactor. The gases formed during reactions (1) - (4) from the reaction zone are sent to the intervessel space of the coal preheating reactor. and also in the reaction zone of the oxidizing reactor, due to the inert gases of the air composition and the minerals of the concentrate composition released during the oxidation reactions, a multicomponent mixture is formed, consisting mainly of sulfur dioxide $SO_2$, nitrogen $N_2$, argon Ar and other impurities of the air composition. This mixture with a temperature of up to 1000 °C is removed from the reactor, fed into the intervessel space of the coal-heating reactor to heat it up to a temperature of 700 °C, and then disposed of as intended.

From the oxidation reactor, water gas with a temperature of up to 300 °C is also removed and fed from below into the lead reduction reactor towards solid oxide materials.

The composition of water gas at the inlet to the oxide reduction reactor consists of hydrogen $H_2$ and carbon monoxide CO, however, at the outlet of the reactor, the gas composition changes, and it consists of $CO_2$ and $H_2O$ due to the reactions of reduction of metals (for example, lead) from oxide according to the reactions:

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O + 93.1 \text{ kJ/mol}, \quad (5)$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2 + 60.9 \text{ kJ/mol}. \quad (6)$$

When studying the kinetics of the reduction of lead oxides (rhombic and tetragonal modification) according to reaction (5) in the temperature range of 350-380 °C, the dependence of the degree of lead reduction on the reaction time was determined, which is described by a first-order equation. Both modifications of lead

oxide showed the same ratio to hydrogen. The activation energy of the lead oxide reduction reaction with hydrogen (5) varies from 85.8 to 93.1 kJ/mol.

Black lead is removed from the reduction reactor and cooled to normal temperatures in a heat exchanger-cooler. From the reaction zone of the reduction reactor, gases consisting of water vapor and carbon dioxide ($H_2O + CO_2$) enter the heat exchanger-refrigerator and are cooled to 18-20 °C. When gases are cooled, water vapor condenses in the form of $H_2O$ condensate, which is discharged from the bottom of the refrigerator, the remaining carbon dioxide $CO_2$ is sent to storage for further use as intended.

## Conclusions.

The paper presents technological solutions for the production of heavy non-ferrous metals from specific types of concentrates. A pyrometallurgical method for processing lead-zinc polymetallic concentrates Koni Mansur with the use of reducing gases obtained by gasification of Von Yagnob coal in a two-stage reactor is considered. The activation energy of the lead oxide reduction reaction (rhombic and tetragonal modification) in the temperature range of 350-380°C by hydrogen has been determined, which varies from 85.8 to 93.1 kJ/mol.

## References


1 Digonsky S.V. Theoretical bases and technology of reduction melting of metals. M.: Science. 2007.- 137 p.
2 Maslov V.I., Shustrov A.Yu., Matsenko Yu.A. Soda electro-smelting as a method of processing low-grade lead raw materials. Nonferrous metals. 2000. No. 11-12. –P. 66-68.
3 Kharchenko E.M., Zhumashev K.Zh. Solid-phase reduction of copper and lead with calcium carbide. Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy. 2013. No. 4. - P. 110-116.
4 Krutilin A.N., Kukharchuk M.N. Sycheva O.A. Solid-phase reduction of iron oxides by carbon. Casting and metallurgy. No. 2 (65). 2012. - P. 23-30.
5 Tsinovo Yu.N., Zanozina V.F., Zorin A.D., Shvetsov S.M. A method for producing metals by reducing their oxides with hydrogen. Patent RU 2395595.
6 Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions during metal reduction by natural gas from oxides. News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. No. 1 (63). 2020. - P. 84-86.
7 Onaev I.A., Spitchenko V.S. Recovery of sulfides. Alma-Ata: Science. 1988. - 144 p.
8 Kuznetsov E.S., Kachurina O.I. Thermodynamic analysis of iron oxide reduction processes using carbon and water vapor. News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. 2019. Volume 62. No. 5. -P. 394-406.
9 Abdarakhimov B.A., Okhunov R.V. Coal industry in Tajikistan: state and development prospects. - Dushanbe: "Nedra", 2011. - 138 p.
10 Korobetsky I. A. Coal as a chemical raw material of the XXI century // Fuel and Energy Complex and Resources of Kuzbass. - 2007. - No. 3. - P. 32.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.437-446

# ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu, Mn), ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

***Антипова Ю.В.*[1], *Карпов Д.В.*[1,2], *Сайкова С.В.*[1,2]**
[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
john12345768@yandex.ru

В последние годы большое внимание уделяется изучению свойств магнитных наноматериалов на основе ферритов переходных металлов. Интерес ученых к наночастицам на основе ферритов обусловлен возможностью их широкого применения в биомедицине (доставка лекарственных препаратов, лечение онкологических заболеваний, в качестве контрастов для магнитно-резонансной томографии) [1], создании магнитных устройств записи, космической промышленности [2]. Ферриты широко используются в химической промышленности в качестве катализаторов [3].

Целью работы является изучение физико-химических свойств наночастиц ферритов марганца и меди, полученных термическим разложением оксалатных прекурсоров.

В качестве химических реагентов использовали следующие реактивы: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, натрий щавелевокислый. Отдельные водные растворы оксалатных предшественников готовили путем смешивания водного раствора оксалата натрия и водного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с солью переходного металла: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (prec1 для получения $MnFe_2O_4$) и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (prec2 для получения $CuFe_2O_4$). Отделяли выпавшие желтые осадки путем центрифугирования, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали при 100°C. Затем прокаливали при 300°C, пока цвет порошков не изменился с желтого на черный.

Процессы образования и разложения prec1 можно представить реакциями (1) и (2) соответственно.

$$xMnCl_2 + (1\text{-}x)FeSO_4 + Na_2C_2O_4 = Mn_xFe_{1-x}C_2O_4 + 2xNaCl + (1\text{-}x)Na_2SO_4 \quad (1)$$

$$Mn_xFe_{1-x}C_2O_4 + O_2 = Mn_xFe_{1-x}O_4 + CO_2 \quad (2)$$

Процессы образования и разложения prec2 можно представить реакциями (3) и (4) соответственно.

$$xCuSO_4 + (1\text{-}x)FeSO_4 + Na_2C_2O_4 = Cu_xFe_{1-x}C_2O_4 + Na_2SO_4 \quad (3)$$

$$Cu_xFe_{1-x}C_2O_4 + O_2 = Cu_xFe_{1-x}O_4 + CO_2 \quad (4)$$

Рентгенограммы, полученные для prec1 (рисунок 1А) и prec2 (рисунок 1Б) соответствуют рентгенограмме $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Мы полагаем, что марганец и медь изоморфно замещают часть железа в prec1 и prec2 соответственно. Замещение возможно ввиду близких радиусов ионов $Cu^{2+}$ (0,73 А), $Fe^{2+}$ (0,78 А), $Mn^{2+}$ (0,83 А) [4]. Размер области когерентного рассеяния для prec1 составил 86,87,8 нм, для prec2 – 43,6 3,9 нм.

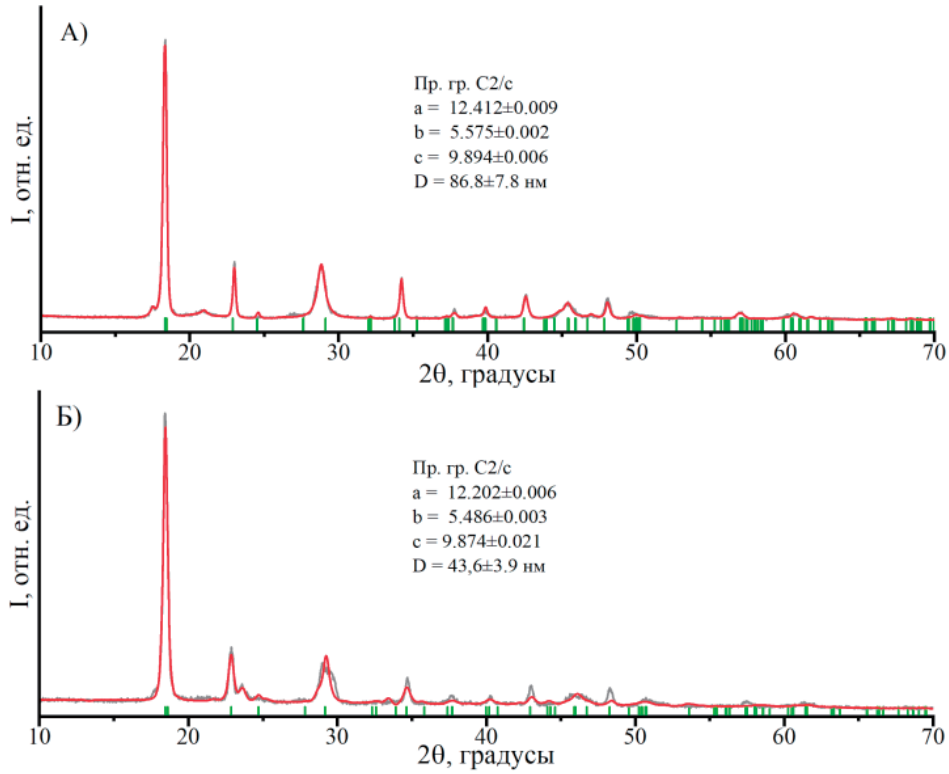



Рисунок 1 – Рентгенограммы оксалатных прекурсоров: А) prec1; Б) prec2

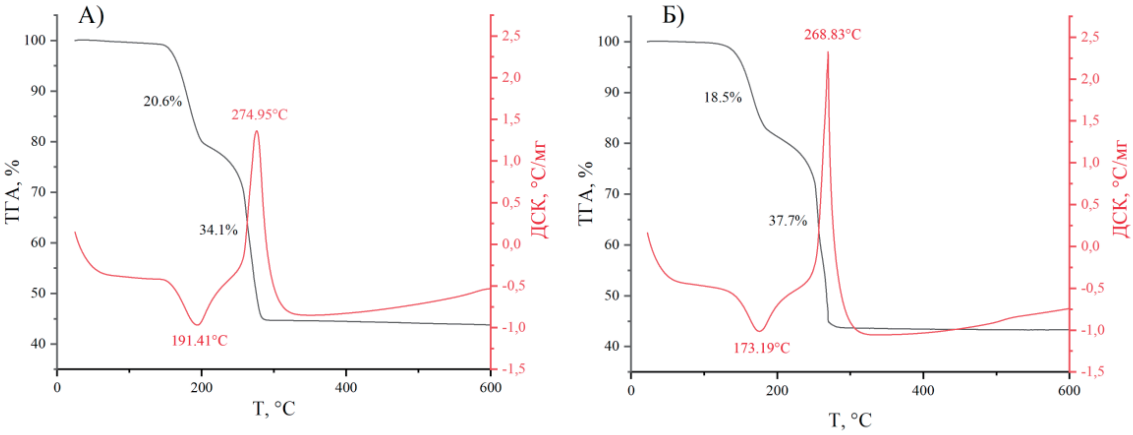



Рисунок 2 – Термограммы оксалатных прекурсоров: А) prec1; Б) prec2.

Термическое разложение оксалатных прекурсоров осуществляется в две стадии. Первая стадия сопровождается потерей 20,6 % и 18,5% массы по ТГ-кривой для prec1 (рисунок 2А) и prec2 (рисунок 2Б) соответственно, и эндотермическими эффектами на ДСК-зависимостях (удаление кристаллогидратной воды). На второй стадии, безводная смесь разлагается с потерей 34,1% массы для

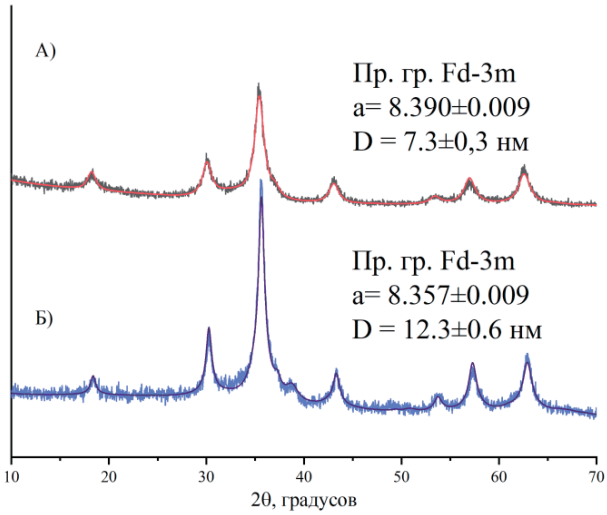



Рисунок 3 – Рентгенограммы наночастиц ферритов переходных металлов: А) $MnFe_2O_4$; Б) $CuFe_2O_4$

prec1, и 37,7% для prec2. Экспериментальная потеря веса, как в случае prec1, так и в случае prec2, соответствует теоретически рассчитанному значению обезвоживания дигидратов образовавшихся оксалатов.

В статье [5], разложение оксалатов некоторых переходных металлов в атмосфере азота сопровождается эндотермическим эффектом. В данной работе разложение проводили в атмосфере воздуха и наблюдали экзотермический эффект. Таким образом, как в случае prec1, так и в случае prec2, второй пик на ДСК-зависимости соответствует совмещенным эндо- и экзотермическому эффектам, которые обусловлены, соответственно, разложением оксалатного прекурсора и окислением продуктов разложения кислородом воздуха. При температуре выше 300°C заметного изменения массы образца не происходит. Относительно низкой температуре разложения оксалатов по-видимому способствует кислород воздуха. Авторы работы [5] наблюдали снижение температуры разложения оксалатов в воздушной атмосфере по сравнению с инертной.

После температурной обработки при 300°C продукт прокаливания prec1 исследовали методом РФА (рисунок 3А). Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт представляет собой чистую фазу феррита марганца. Размер области когерентного рассеяния, определенный по методу Ритвельда составил 7,30 ± 0,3 нм.

После температурной обработки при 300°C продукт прокаливания prec2 также исследовали методом РФА (рисунок 3Б). Полученные рефлексы соответствуют фазе феррита меди кубической структуры. Рефлекс при 38° отвечает фазе оксида меди (II), содержание которого не превышает 2 масс. %. В большинстве работ по получению феррита меди присутствует примесь CuO вне зависимости от стехиометрии прекурсора. Точная причина образования тенорита как побочного продукта неизвестна. Размер области когерентного рассеяния, определенный по методу Ритвельда составил 12,3±0,6 нм.

Коллоидные растворы (С=1 г/л) полученных ферритов стабилизировали добавлением 100 мкл 0,1 М однозамещенного цитрата натрия. По резуль-

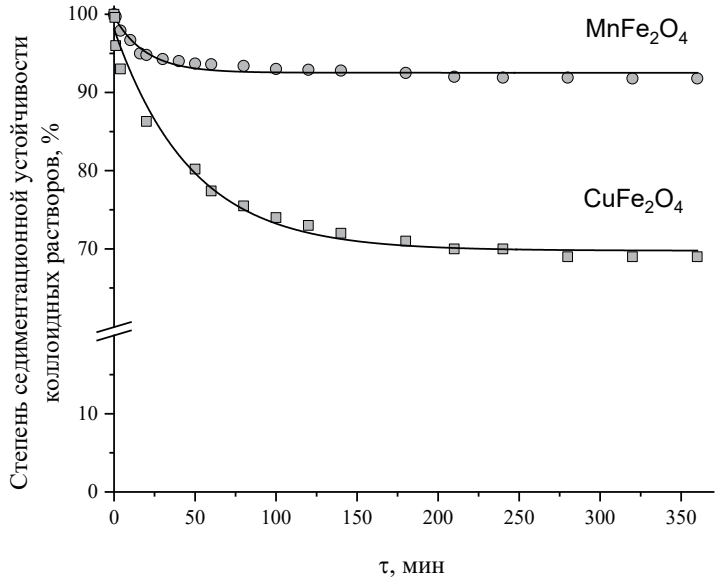



Рисунок 4 – Зависимость седиментационной устойчивости коллоидных растворов от времени

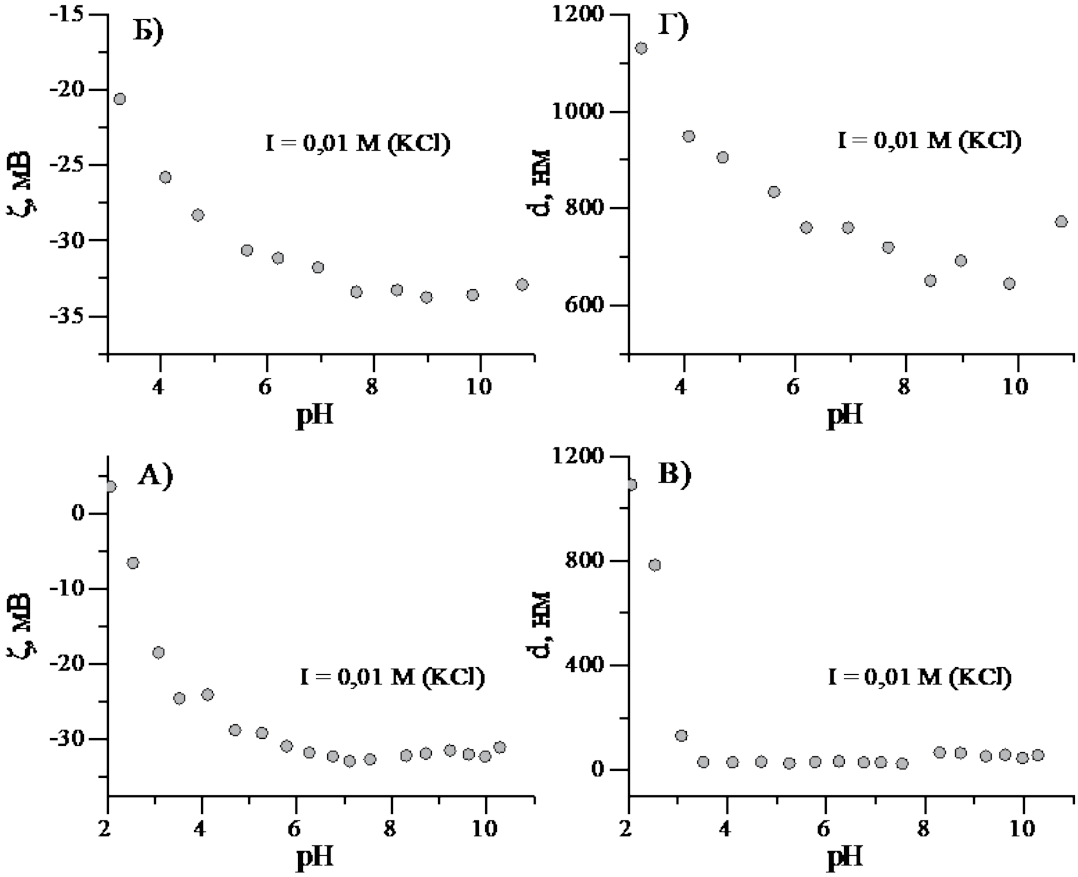



Рисунок 5 – Зависимость ζ-потенциала: А) $MnFe_2O_4$, Б) $CuFe_2O_4$ и гидродинамического диаметра: В) $MnFe_2O_4$, Г) $CuFe_2O_4$ частиц от pH.

татам визуального наблюдения, золь феррита марганца не образует осадка в течение 6 месяцев, золь феррита меди – в течение 20 минут.

Построили график зависимости седиментационной устойчивости от времени (рисунок 4). Небольшое изменение степени седиментационной устойчивости в случае золя феррита марганца говорит о стабильности полученной системы. В случае коллоидного раствора феррита меди наблюдалось изменение седиментационной устойчивости раствора в широком диапазоне (экспоненциальный характер изменения может говорить о седиментации более крупных частиц в составе суспензии).

По данным DLS, среднее значение ζ-потенциала обоих золей составляет -30 мВ (рисунок 5А, 5Б), что может свидетельствовать о стабилизации за счет электростатического фактора.

Среднее значение гидродинамического диаметра частиц феррита марганца составило 44 нм (рисунок 5В), гидродинамический диаметр частиц феррита меди – 769 нм (рисунок 5Г). Эти значения соответствуют размерам агрегатов наночастиц вместе с гидратным слоем, которые содержатся в исследуемых суспензиях.

Таким образом, были получены наночастицы ферритов марганца и меди. Методика синтеза характеризуется высокой воспроизводимостью и простотой реализации, позволяет получать наночастицы $MnFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ за относительно короткое время, без использования дорогостоящего оборудования.

## Список литературы


1 Liu, C. Reverse micelle mynthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites / C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104, No6. – P. 1141-1145.

2 Faham, M. PEG decorated glycine capped Mn–ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application / M. Faham, H. Shokrollahi, G. Yousefi, S. Abbasi // Advanced Materials Resserch. – 2014. – V. 829. – P. 274-278.

3 Karimipourfard, D. Novel heterogeneous degradation of mature landfill leachate using persulfate and magnetic $CuFe_2O_4$/RGO nanocatalyst / D. Karimipourfard, R. Eslamloueyan, N. Mehranbod // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – V. 131. – P. 212 – 222.

4 Abulafia [электронный ресурс] // Radii for All Species: webs. – URL : http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php (дата обращения : 28.05.2023)

5 Mohamed, M.A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres / M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S.A. Halawy // Thermochimica Acta. – 2005. – V.429, No 1. – P. 57-72.

# STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL FERRITE (Cu, Mn) NANOPARTICLES OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF OXALATE PRECURSORS

***Antipova Y.V.***[1]***, Karpov D.V.***[1,2]***, Saikova S.V.***[1,2]
[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia
john12345768@yandex.ru

In recent years, much attention has been paid to the study of the properties of magnetic nanomaterials based on ferrites of transition metals. Scientists' interest in ferrite-based nanoparticles is due to the possibility of their wide application in biomedicine (drug delivery, cancer treatment, as contrasts for magnetic resonance imaging) [1], the creation of magnetic recording devices, the space industry [2]. Ferrites are widely used in the chemical industry, as catalysts [3].

The aim of the work is to study the physicochemical properties of manganese and copper ferrite nanoparticles obtained by thermal decomposition of oxalate precursors.

The following reagents were used as chemical reagents: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, sodium oxalate. Discrete aqueous solutions of oxalate precursors were prepared by mixing an aqueous solution of sodium oxalate and an aqueous solution of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ with a transition metal salt: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (prec1 to obtain $MnFe_2O_4$) and $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (prec2 to obtain $CuFe_2O_4$). The yellow precipitates were separated by centrifugation, washed with water to a neutral reaction and dried at 100 °C. Then calcined at 300 °C until the color of the powders changed from yellow to black.

The processes of formation and decomposition of prec1 can be represented by reactions (1) and (2), respectively.

$$xMnCl_2 + (1-x)FeSO_4 + Na_2C_2O_4 = Mn_xFe_{1-x}C_2O_4 + 2xNaCl + (1-x)Na_2SO_4 \quad (1)$$

$$Mn_xFe_{1-x}C_2O_4 + O_2 = Mn_xFe_{1-x}O_4 + CO_2 \quad (2)$$

The processes of formation and decomposition of prec2 can be represented by reactions (3) and (4), respectively.

$$xCuSO_4 + (1-x)FeSO_4 + Na_2C_2O_4 = Cu_xFe_{1-x}C_2O_4 + Na_2SO_4 \quad (3)$$

$$Cu_xFe_{1-x}C_2O_4 + O_2 = Cu_xFe_{1-x}O_4 + CO_2 \quad (4)$$

The XRD obtained for prec1 (Figure 1A) and prec2 (Figure 1B) correspond to the $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ radiograph. The absence of other peaks indicates the monophasicity of the resulting product. We think that manganese and copper isomorphically replace some of the iron in prec1 and prec2, respectively. Substitution is possible due to the close radii of $Cu^{2+}$ (0,73 A), $Fe^{2+}$ (0,78 A), $Mn^{2+}$ (0,83 A) [4]. The size of the coherent scattering region for prec1 was 86.8 ±7.8 nm, for prec2 – 43.6 ± 3.9 nm.

Thermal decomposition of oxalate precursors is carried out in two stages. The first stage is accompanied by a loss of 20.6% and 18.5% of the mass according to the TG-curve for prec1 (Figure 2A) and prec2 (Figure 2B), respectively, and endothermic effects on the DSC dependencies (removal of crystallohydrate water). In the second

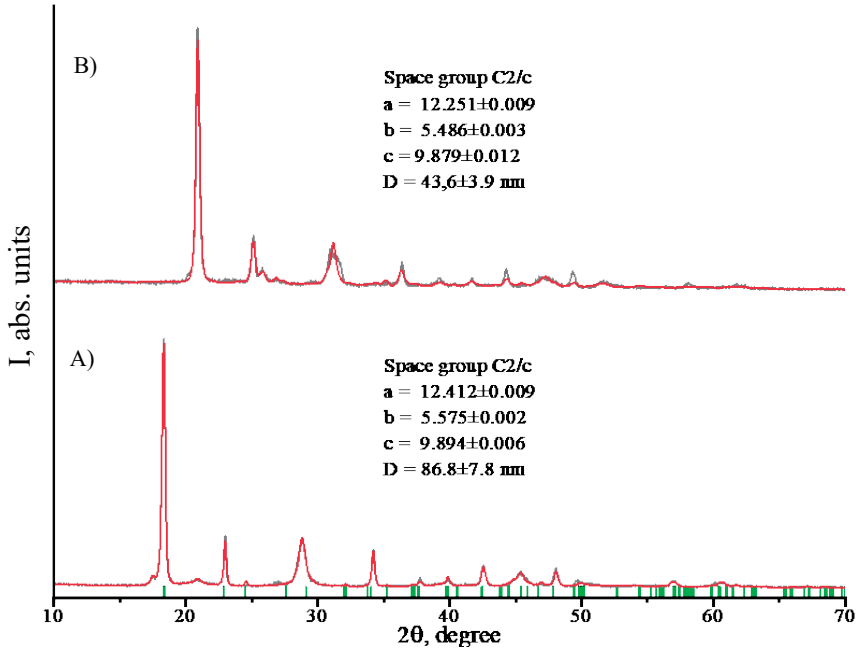



Figure 1 – X-ray diffraction of oxalate precursors: A) prec1; B) prec2

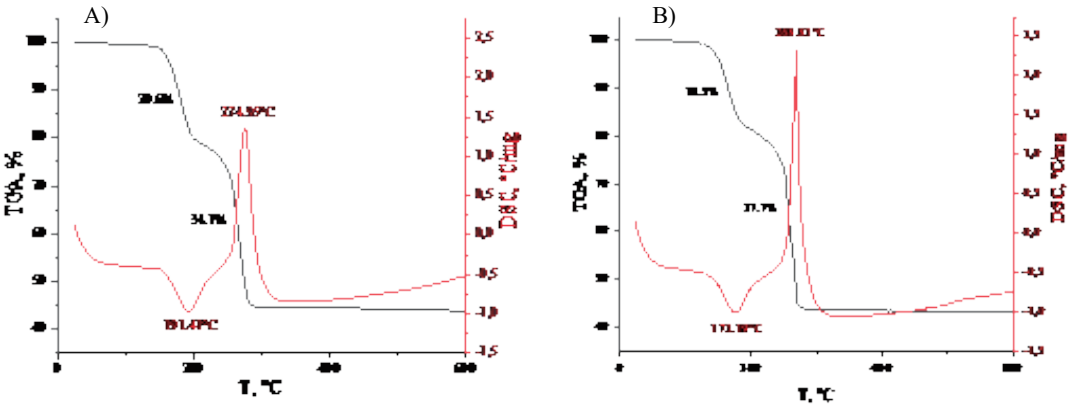



Figure 2 – TGA and DSC oxalate precursors: A) prec1; B) prec2

stage, the anhydrous mixture decomposes with a loss of 34.1% of the mass for prec1, and 37.7% for prec2.

Experimental weight loss, both in the case of prec1 and in the case of prec2, corresponds to the theoretically calculated value of dehydration of the formed oxalate dihydrates.

In the article [5], the decomposition of oxalates of some transition metals in a nitrogen atmosphere is accompanied by an endothermic effect. In this work, decomposition was carried out in an air atmosphere and an exothermic effect was observed. Thus, both in the case of prec1 and in the case of prec2, the second peak on the DSC dependence corresponds to the combined endothermic and exothermic effects, which are caused, respectively, by the decomposition of the oxalate precursor

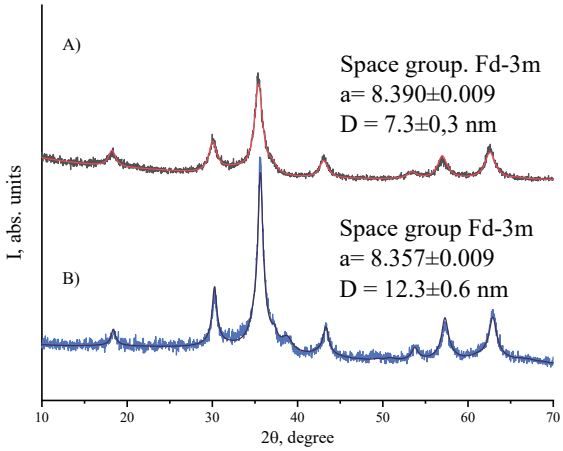



Figure 3 – X-ray diffraction of transition metal ferrite nanoparticles: A) $MnFe_2O_4$; B) $CuFe_2O_4$

and the oxidation of decomposition products by air oxygen. At temperatures above 300°C, there is no noticeable change in the mass of the sample. The relatively low decomposition temperature of oxalates is apparently promoted by oxygen in the air. The authors of [5] observed a decrease in the decomposition temperature of oxalates in an air atmosphere compared with an inert one.

After temperature treatment at 300 °C, the calcination product prec1 was examined by the XRD (Figure 3A). According to XRD data, the product is a pure phase of manganese ferrite. The size of the coherent scattering region determined by the Rietveld method was 7.3±0.3 nm.

After temperature treatment at 300°C, the calcination product prec2 was also examined by the XRD method (Figure 3B). The obtained reflexes correspond to the phase of copper ferrite of cubic structure. The reflex at 38°C corresponds to the phase of copper (II) oxide, the content of which does not exceed 2 wt. %. In most works on the production of copper ferrite, there is an admixture of CuO, regardless of the stoichiometry of the precursor. The exact cause of the formation of tenorite as a by-product is unknown. The size of the coherent scattering region determined by the Rietveld method was 12.3±0.6 nm.

Colloidal solutions (C=1 g/l) of the obtained ferrites were stabilized by adding 100 μl of 0.1 M monosubstituted sodium citrate. According to the results of visual observation, manganese ferrite sol does not form a precipitate for 6 months, copper ferrite sol – for 20 minutes.

A graph of the dependence of sedimentation stability on time was constructed (Figure 4). A slight change in the degree of sedimentation stability in the case of manganese ferrite sol indicates the stability of the resulting system. In the case of a colloidal solution of copper ferrite, a change in the sedimentation stability of the solution was observed in a wide range (the exponential nature of the change may indicate the sedimentation of larger particles in the suspension).

According to DLS data, the average value of the ζ-potential of both sols is -30 mV (Figure 5A, 5B), which may indicate stabilization due to the electrostatic factor.

The average value of the hydrodynamic diameter of manganese ferrite particles was 44 nm (Figure 5C), the hydrodynamic

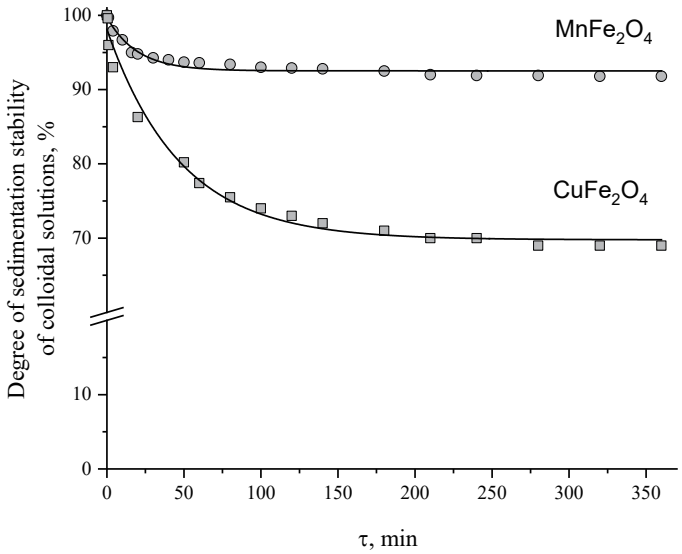



Figure 4 – Dependence of sedimentation stability of colloidal solutions on time

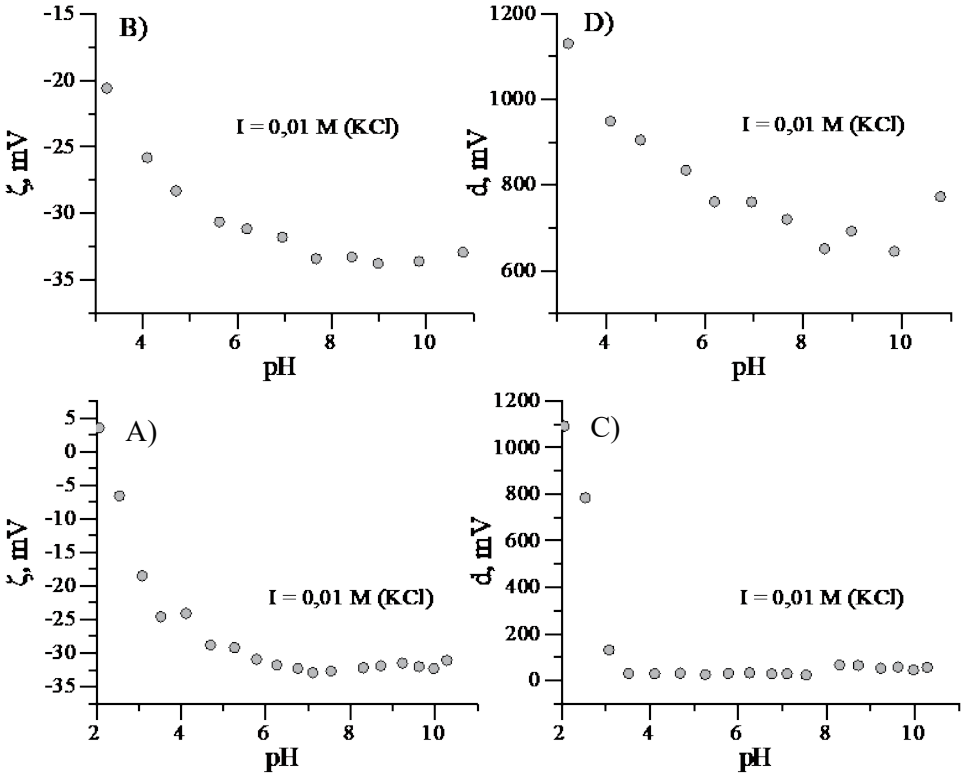



Figure 5 – Dependence of ζ-potential: A) $MnFe_2O_4$; B) $CuFe_2O_4$ and hydrodynamic diameter: C) $MnFe_2O4$; D) $CuFe_2O_4$ particles on pH

diameter of copper ferrite particles was 769 nm (Figure 5D). These values correspond to the sizes of aggregates of nanoparticles together with the hydrate layer contained in the studied suspensions.

Thus, nanoparticles of manganese and copper ferrites were obtained. The synthesis technique is characterized by high reproducibility and ease of implementation, allows to obtain $MnFe_2O_4$ and $CuFe_2O_4$ nanoparticles in a relatively short time, without the use of expensive equipment. Further work on the separation of nanoparticle aggregates is planned.

## References


1 Liu, C. Reverse micelle mynthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites / C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104, No6. – P. 1141-1145.

2 Faham, M. PEG decorated glycine capped Mn–ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application / M. Faham, H. Shokrollahi, G. Yousefi, S. Abbasi // Advanced Materials Resserch. – 2014. – V. 829. – P. 274-278.

3 Karimipourfard, D. Novel heterogeneous degradation of mature landfill leachate using persulfate and magnetic $CuFe_2O_4$/RGO nanocatalyst / D. Karimipourfard, R. Eslamloueyan, N. Mehranbod // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – V. 131. – P. 212 – 222.

4 Abulafia [электронный ресурс] // Radii for All Species: webs. – URL : http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php (дата обращения : 28.05.2023)

5 Mohamed, M.A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres / M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S.A. Halawy // Thermochimica Acta. – 2005. – V.429, No 1. – P. 57-72.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.447-452

УДК 546.05

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ $NiFe_2O_4$/ZnO

***Немкова Д.И.*[1], *Кроликов А.Е.*[1], *Павликов А.Ю.*[1], *Сайкова С.В.*[1,2], *Пикурова Е.В.*[1,2]**
[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[2]Институт химии и химической технологии СО РАН
Diana.saykova@mail.ru

**Аннотация.**

В работе получены магнитные композиты $NiFe_2O_4$/ZnO различного состава. Изучены физико-химические свойства синтезированных материалов. Исследована фотокаталитическая активность феррита никеля и композитов на его основе. Показано, что полученные магнитные материалы могут быть применены в качестве магнитного фотокатализатора для разложения органического красителя кристаллического фиолетового.

*keywords: феррит никеля, композиты, оксид цинка.*

Фотокатализ является одним из важнейших направлений в практическом приложении современной науки. Фотокатализаторы служат альтернативой общепринятым подходам очистки и очень эффективны благодаря протеканию реакции деградации органических веществ в мягких условиях до безвредных продуктов ($CO_2$ и $H_2O$), простоте аппаратного оформления и экономичности. Кроме того, такие катализаторы позволяют использовать один из самых доступных источников энергии - солнечный свет. К настоящему времени безусловным лидером в этой области остаются фотокатализаторы на основе диоксида титана и оксида цинка из-за их химической стабильности, подходящей ширины запрещенной зоны и достаточного времени жизни неравновесных электрон-дырочных пар. Однако существует проблема их отделения от обрабатываемой жидкости, особенно если они используются с целью увеличения площади поверхности реакции в наноразмерном или высокодисперсном состоянии. Таким образом, поиск недорогих высокоэффективных, легко отделяющихся и пригодных для повторного использования фотокатализаторов всё еще остается важной проблемой. В недавних исследованиях [1-4] показано, что ферриты цветных металлов со структурой шпинели, такие как $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и др. являются многообещающими магнитными катализаторами и которые легко отделить от очищенной воды после использования с помощью магнитного поля. К сожалению, несмотря на подходящую для фотокаталитических применений ширину запрещенной зоны ферритам свойственно быстрое время электрон – дырочной релаксации, что снижает их активность в фотореакциях [5]. Однако данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов. Например, магнитные композиты на основе наночастиц феррита никеля и оксида цинка.

Таблица 1 – Условия получения композитов $NiFe_2O_4/ZnO$

| № образца | K1 | K2 | K3 | K4 | K5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Мольная доля (χ) ZnO | 0,28 | 0,36 | 0,54 | 0,70 | 0,77 |
| $m_{ZnO}$, г | 0,058 | 0,082 | 0,142 | 0,22 | 0,271 |
| $m_{NiFe2O4}$, г | 0,442 | 0,418 | 0,358 | 0,28 | 0,229 |

Цель данной работы заключается в создании новых перспективных нанофотокатализаторов на основе $NiFe_2O_4$, функционализированного оксидом цинка.

Порошки феррита никеля и оксида цинка (таблица 1) гомогенизировали действием ультразвука и отжигали при 800 $^0$C. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рисунке 1. На дифрактограмме присутствуют максимумы, соответствующие фазам замещенного феррита - $Zn_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$ и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита.

Уточнение по Ритвельду показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку обратной шпинели феррита никеля, замещая никель в октаэдрах $MO_6$, образуя замещенный

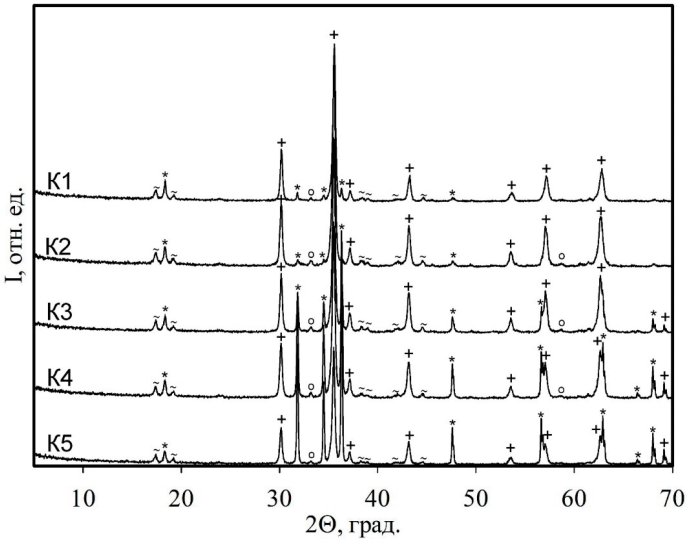



Рисунок 1 – Дифрактограммы композитов $NiFe_2O_4/ZnO$:
+ - $Zn0.2Ni0.8Fe_2O_4$, * - ZnO, o – $Fe_2O_3$, ~ - неидентифицируемые максимумы

Таблица 2 – Состав и параметры ячейки композита

| | $NiFe_2O_4$ | K1 | K2 | K3 | K4 | K5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a($NiFe_2O_4$), Å | 8,3570 | 8,3773 | 8,3916 | 8,3925 | 8,3917 | 8,3883 |
| 3σ | 0,0010 | 0,0019 | 0,0011 | 0,0012 | 0,0014 | 0,0018 |
| ω($Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$) | - | 91,4 | 93,1 | 72,5 | 50,4 | 37,7 |
| ω(ZnO) | - | 5,3 | 1,8 | 23,6 | 46,8 | 61,1 |
| ω($Fe_2O_3$) | - | 3,3 | 5,1 | 3,9 | 2,7 | 1,2 |

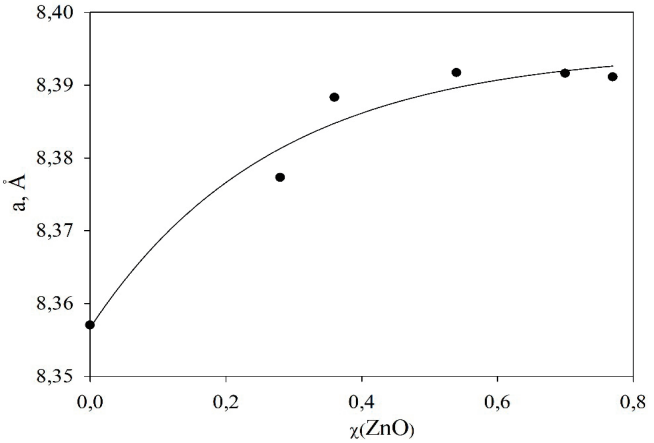



Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки феррита никеля от мольной доли ZnO

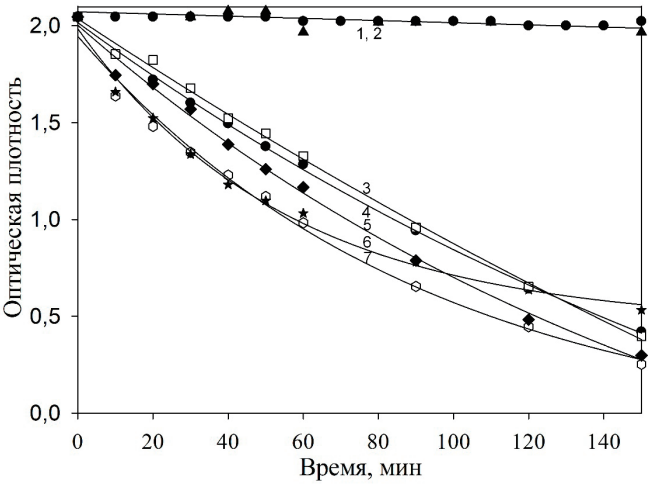



Рисунок 3 – Изменение оптической плотности кристаллического фиолетового (λmax = 590 нм) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения: 1 – $NiFe_2O_4$, 2 – $ZnFe_2O_4$, 3 – образец К4, 4 – образец К3, 5 – образец К2, 6 – образец К5, 7 – образец К1

феррит $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$. Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0,74 нм) несколько выше радиуса никеля (0,69 нм), внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению его ячейки (табл. 2). Дальнейшее увеличение количества ZnO в составе композита (χ более 0,36) не влияет на размер ячейки. На рисунке 2 показано изменение параметра ячейки (а) феррита в зависимости от доли оксида цинка в составе композита. Следует отметить, что несмотря на значительное содержание оксида цинка в образцах К4, К5, они, как и все остальные композиты, проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путём магнитной сепарации (в поле постоянного магнита).

Фотокаталитическую активность ферритов никеля, цинка и магнитных композитов $NiFe_2O_4$/ZnO исследовали на примере фотодеградации органического красителя – кристаллического фиолетового. Изменение оптической плотности кристаллического фиолетового при длине волны 590 нм в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения приведены на рисунке 3.

Феррит никеля не показывает фотокаталитической активности, что может быть связано с характерной для него быстрой электронно-дырочной рекомбинацией. При добавлении оксида цинка вследствие электрохимического взаимодействия ZnO и $NiFe_2O_4$ время жизни и перенос фотогенерированных носителей заряда, что приводит к снижению количества рекомбинаций и увеличивает ширину запрещенной зоны. Поглощение в более широкой области спектра способствует процессу разложения органических красителей.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки (проект № 695 от 20.12.2022). Авторы выражают благодарность к.х.н. Семенову В.И. и д.х.н. Петровой Г.П. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

## Список литературы

1 Эль-Сайяд Г.С Достоинства фотокаталитического и антимикробного применения гамма-облученного $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4/SiO_2/TiO_2$; x=0,9 нанокомпозита для удаления пиридина и обеззараживания патогенных бактерий/грибков: применение для очистки сточных вод // Успехи РСК. - 2020. - Т. 10, №. 9. - С. 5241-5259.

2 Двуличанская Н.Н. Композиционные материалы. Физико-химические свойства: Учебное пособие. М: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2008. - 48 с.

3 Марусин, Р.Л., Касаткина Н.К. Обзор свойств феррита бария и ферритов в частности // Молодые ученые-развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). - 2021. - №. 1. - С. 211-214.

4 Figueiredo W. T. Elucidating the electronic nature of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. // K. F. Bernardi, D.R. Fabiano. - 2022. - №3. - 84 P.

5 Мурзабекова Э.Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности // Молодой ученый. - 2016. - № 20. С. - 13-19.

# SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $NiFe_2O_4$/ZnO MAGNETIC COMPOSITES

*Nemkova D.I.*[1], *Krolikov A.E.*[1], *Pavlikov A.Y.*[1], *Pikurova E.V.*[1,2], *Saikova S.V.*[1,2]
[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
[2]ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
diana.saykova@mail.ru

In this work, $NiFe_2O_4$/ZnO magnetic composites of various compositions were obtained. The physicochemical properties of the synthesized materials have been studied. The photocatalytic activity of nickel ferrite and composites based on it has been studied. It is shown that the obtained magnetic materials can be used as a magnetic photocatalyst for the decomposition of the organic dye crystal violet.

*keywords: nickel ferrite, composites, zinc oxide.*

Photocatalysis is one of the most important directions in the practical application of modern science. Photocatalysts serve as an alternative to conventional purification approaches and are very effective due to the degradation of organic substances under mild conditions to harmless products ($CO_2$ and $H_2O$), simplicity of hardware design, and economy. Recent studies [1-4] have shown that ferrites of non-ferrous metals with a spinel structure, such as $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, etc., are promising magnetic catalysts and can be easily separated from purified water after use using a magnetic field. Unfortunately, despite the band gap suitable for photocatalytic applications, ferrites are characterized by a fast electron–hole relaxation time, which reduces their activity in photoreactions [5]. However, this problem is solved by obtaining hybrid nanostructures based on ferrites. For example, magnetic composites based on nanoparticles of nickel ferrite and zinc oxide.

The purpose of this work is to create new promising nanophotocatalysts based on $NiFe_2O_4$ functionalized with zinc oxide.

Nickelferriteandzincoxidepowderswere homogenized by ultrasound and annealed at 800 $^0$C. The diffraction pattern contains maxima corresponding to the phases of substituted ferrite - Zn0.2Ni0.8Fe2O4 and zinc oxide, in addition, a small admixture of hematite is visible. The Rietveld refinement showed that, during high-temperature treatment, part of the zinc from the oxide diffuses into the reverse spinel lattice of nickel ferrite, replacing nickel in the MO6 octahedra, forming a substituted ferrite $ZnxNi1\text{-}xFe_2O_4$. Since the radius of zinc in an octahedral environment (0.74 nm) is slightly higher than the radius of nickel (0.69 nm), the introduction of zinc into the nickel ferrite lattice leads to an increase in its cell. A further increase in the amount of ZnO in the composite ($\chi$ over 0.36) does not affect the cell size. All composites exhibit significant magnetic properties and therefore can be separated from the photocatalytic system by magnetic separation (in the field of a permanent magnet).

The photocatalytic activity of nickel and zinc ferrites and $NiFe_2O_4$/ZnO magnetic composites was studied using the photodegradation of an organic dye, crystal violet, as an example. Nickel ferrite does not show photocatalytic activity, which may be due to its characteristic fast electron-hole recombination. When zinc oxide is added,

due to the electrochemical interaction of ZnO and $NiFe_2O_4$, the lifetime and transfer of photogenerated charge carriers increase, which leads to a decrease in the number of recombinations and increases the band gap. Absorption in a wider region of the spectrum contributes to the decomposition of organic dyes.

Thus, nickel ferrite–zinc oxide composites were obtained in this work and their photocatalytic activity was studied using the photodegradation of the crystal violet dye as an example.

## References


1 El Sayyad, G.S. Advantages of photocatalytic and antimicrobial application of gamma irradiated $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4/SiO_2/TiO_2$; x=0.9 nanocomposite for the removal of pyridine and disinfection of pathogenic bacteria/fungi: application for wastewater treatment // Uspekhi RSK. 2020. Vol. 10. No. 9. S. 5241-5259.

2 Dvulichanskaya, N.N. Composite materials. Physical and chemical properties: Textbook. M: MSTU im. N.E. Bauman, 2008. - 48 p.

3 Marusin, R.L., Kasatkina N.K. Overview of the properties of barium ferrite and ferrites in particular // Young Scientists for the Development of the National Technology Initiative (POISK). 2021. no. 1. S. 211-214.

4 Figueiredo W. T. Elucidating the electronic nature of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. // K.F. Bernardi, D.R. Fabiano. 2022. №3. 84P.

5 Murzabekova, E. T. Photocatalytic properties of nanosized zinc oxide obtained using the total energy of pulsed plasma and the energy of the interfacial surface // Young scientist. 2016. No. 20. P. 13-19.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.453-460

# ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ (II)

***Шарипова У.Р.**, Третьяк М.А., Каримов К.А., Рогожников Д.А.*
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, г. Екатеринбург, Россия

## Введение

Гидротермальная обработка (ГТО) на данный момент является эффективной операцией предварительной обработки и обогащения медных концентратов. С начала XX века многочисленные лабораторные исследования ГТО медных концентратов подтверждают высокую эффективность очистки от примесей с их переводом в раствор для повышения содержания меди в готовом концентрате [1].

В СССР эта информация была актуализирована учеными УГТУ-УПИ (в настоящее время УрФУ) [2–7]. Исследования были направлены на изучение механизма и кинетики взаимодействия раствора медного купороса и медных сульфидных минералов.

В работе [8] исследована гидротермальная обработка чилийских медных концентратов растворами сульфата меди для удаления примесей и последующего повышения содержания меди. Практически полное превращение борнита, халькопирита, ковеллина в фазы $Cu_{2-x}S$ наблюдалось при 225–240 °C.

Сотрудники НИЦ «Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург) предложили комплексную гидрометаллургическую технологию, позволяющую очистить медные концентраты от примесей, а затем обогащать их до оптимального качества [9]. Операция ГТО в данном способе проводится при температуре 170 °C с последующей флотацией остатков и выделением меди, цинка и свинца в отдельные концентраты для дальнейшей переработки. Разработанная технологическая схема использует 80 % существующих мощностей Балхашского цинкового завода, который до недавнего времени был законсервирован.

В работе [10] представлен гидрометаллургический подход по обогащению медного концентрата с содержанием меди 18 % до более высокого содержания – 50–55 %. Предлагаемый способ заключается в высокотемпературном автоклавном окислительном выщелачи-

**Таблица 1 – Химический состав минералов, %**

| Минерал/Элемент | Cu | Zn | Fe | S |
|---|---|---|---|---|
| $CuFeS_2$ | 33 | - | 32 | 34 |
| ZnS | - | 56 | 1 | 38 |
| $FeS_2$ | - | - | 39 | 45 |

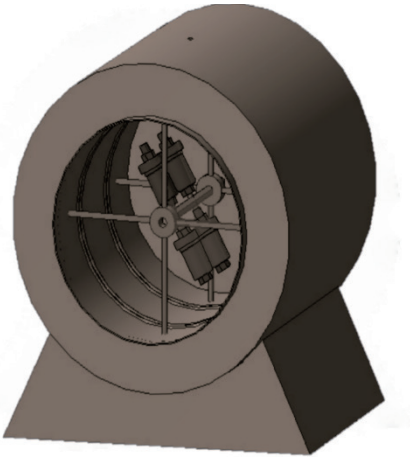


Рисунок 1 – Лабораторная установка (печь)

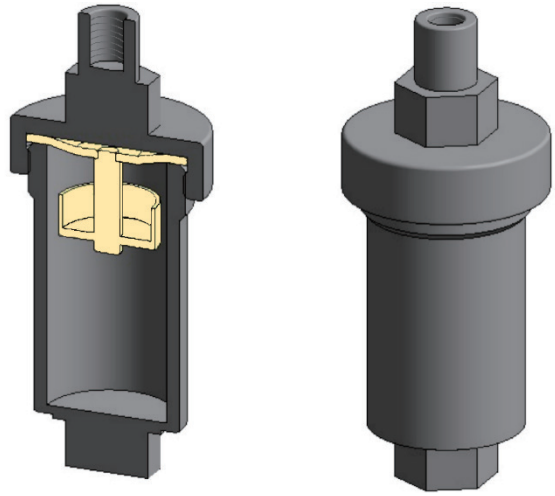


Рисунок 2 – Лабораторная установка (автоклав)

вании халькопиритных концентратов с получением богатых медных растворов (извлечение меди 99 %). Затем следует ГТО новых порций концентрата растворами первого этапа.

Информации о применении поверхностно-активных веществ на операции ГТО сульфидных минералов растворами меди в литературе не обнаружено.

Цель работы: изучить влияние поверхностно активного вещества, в частности лигносульфоната (ЛС) на гидротермальное взаимодействие халькопирита, пирита и сфалерита с растворами сульфата меди (II).

## Материалы и методы

В исследованиях использовались природные минералы уральских месторождений, химический анализ которых проводили с помощью методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии на установке EDX-7000 (Shimadzu) и атомно-абсорбционном спектрометре AnalytikJena NovAA 330 (таблица 1)

Крупность минералов составляла 90 ± 5 % -74 мкм, при этом более 40 % класса + 44 мкм.

Для проведения экспериментов по ГТО минералов использовали лабораторную установку (рисунок 1), представляющую собой горизонтальную печь с установленным валом в горизонтальной плоскости. На валу вырезаны винтовые отверстия для крепления титановых автоклавов объемом 50 мл. Автоклавы (рисунок 2) состоят из трех частей – реакционного стакана, фторопластовой прокладки, которая обеспечивает герметичность, с корзинкой для материала и крышки с винтовой резьбой. Фторопластовые детали соединены между собой резьбой. Такой вид конструкции позволяет исключить контакт между материалом и раствором до момента достижения заданных температур исследования. Температура измеряется с помощью термопары и автоматически регулируется в пределах ±2 °С. Перемешивание пульпы достигается зачёт оборотов вала с установленными реакторами. Доступ кислорода в реактор исключен.

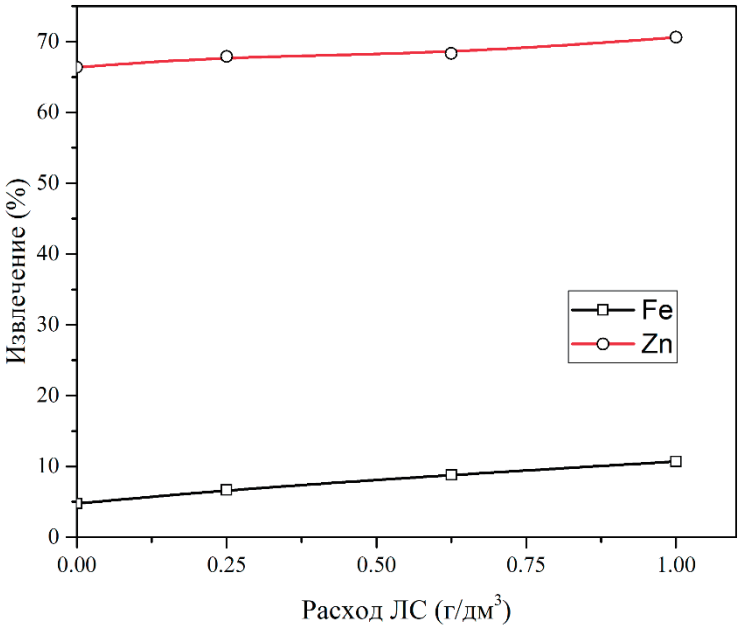



Рисунок 3 – Влияние расхода ЛС на извлечение цинка из сфалерита и железа из пирита

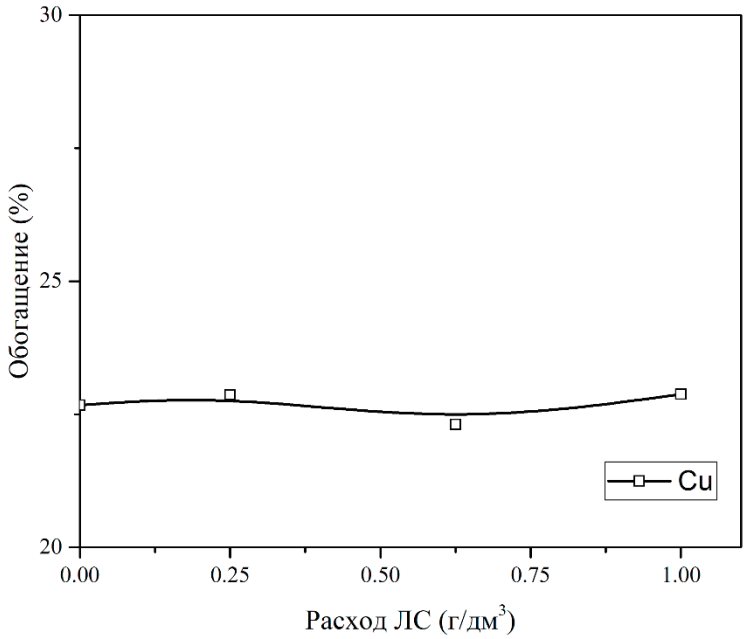



Рисунок 4 – Влияние расхода ЛС на обогащение халькопирита

## Результаты и их обсуждение

Исследования проводили при параметрах: температура (200 °С), исходная концентрация $H_2SO_4$ (15 г/дм$^3$), исходная концентрация меди (15 г/дм$^3$), продолжительность 120 минут и концентрация ЛС (0–1 г/дм$^3$).

Степень превращения оценивали на основании извлечения металла в раствор либо осаждения на кек. Масса навески составляла 0,5 г минерала. Объем исходного раствора составлял 30 мл.

Результаты пробных опытов ГТО минералов показали, что присутствие ЛС положительно влияет на извлечение цинка из сфалерита и железа из пирита (рисунок 3). При этом повышение исходной концентрации ПАВ ведет к

умеренному повышению извлечения металлов в раствор. Извлечение цинка увеличивается с 66 до 71 %, железа – с 4 до 11 % при повышении концентрации ЛС с 0 до 1 г/дм$^3$. При ГТО пирита содержание меди в конечном продукте кратно увеличивается с 2 до 20 %.

В случае ГТО халькопирита видимой разницы между отсутствием и наличием ЛС в системе не наблюдается (рисунок 4).

## Выводы

Проведены тестовые опыты ГТО минералов, показывающие влияние поверхностно-активного вещества – лигносульфоната на гидротермальное взаимодействие сульфата меди (II) с сульфидными минералами (халькопиритом, пиритом и сфалеритом). Результаты опытов показали положительное влияние ЛС на ГТО сфалерита и пирита. На ГТО халькопирита наличие ПАВ не оказывает значимого влияния в исследуемых условиях.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 22-79-10290. Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке Госзадания РФ по Гранту № 075–03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

## Список литературы

1 Zies, E. G. Some reactions involved in secondary copper sulphide enrichment / E.G. Zies, E.T. Allen, H.E. Merwin // Economic Geology 11(5). – 1916. – P. 407– 503.
2 Набойченко, С.С. О гидротермальном взаимодействии халькопирита с раствором сульфата меди / С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, В.К. Пинигин [и др.] // Цветные металлы. – 1978. – № 6. – С.8–11
3 Набойченко, С.С. Кинетика и механизм гидротермальных взаимодействия сфалерита с сульфатом меди / С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, В.К. Пинигин [и др.] // Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия. – 1979. – № 5. – С. 18–23.
4 Неустроев, В.И. О гидротермальной обработке пирита растворами сульфата меди / В.И. Неустроев, С.С. Набойченко // Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия. – 1980. – № 1. – С. 22–28.
5 Неустроев, В.И. Гидротермальная обработка полиметаллического халькопиритного концентрата растворами сульфата меди / В.И. Неустроев, С.С. Набойченко, И.Ф. Худяков // Цветные металлы. –1981. – № 4. – С. 40–43.
6 Набойченко, С.С. Свойства гидротермальных взаимодействий сульфидных материалов с растворами сульфата меди / С.С. Набойченко, И.Ф. Худяков // Цветные металлы. – 1981. – № 8. – С.19–23.
7 Набойченко, С.С. Гидротермальные взаимодействия в системе CuS–CuSO4 / С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь // Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия. – 1984. – № 6. – С. 99–102.
8 Fuentes, G. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates / G. Fuentes, J. Vinals, O. Herreros // Hydrometallurgy. – V. 95. – 2009. – P. 113–120
9 Fomenko, I.V. Low-grade copper concentrate purification and enrichment by complex pressure oxidation–hydrothermal alteration technology / I.V. Fomenko, M.A. Pleshkov, Ya.M. Shneerson [et al.] // Proceedings of the 58th annual conference of metallurgists (COM) hosting the 10th copper conference 2019. – Vancouver, 2019.
10 Kritskii, A.V. Hydrothermal pretreatment of chalcopyrite concentrate with copper sulfate solution / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, K.A. Karimov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – V. 195. – №105359.

# INFLUENCE OF LIGNOSULFONATE ON HYDROTHERMAL INTERACTION OF SULFIDES WITH COPPER (II) SULFATE

*Sharipova U.R., Tretyak M.A., Karimov K.A., Rogozhnikov D.A.*
Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Scientific Laboratory of Advanced Technologies for Complex Processing of Mineral and Technogenic Raw Materials of Non-ferrous and Ferrous Metals, Yekaterinburg, Russia

## Introduction

Hydrothermal treatment (GTO) is currently an effective operation of pretreatment and enrichment of copper concentrates. From the beginning. In the twentieth century, numerous laboratory studies of TRP copper concentrates confirm the high efficiency of purification from impurities with their transfer to a solution to increase the copper content in the finished concentrate [1].

In the USSR, this information was updated by scientists of USTU-UPI (currently UrFU) [2-7]. The research was aimed at studying the mechanism and kinetics of the interaction of a solution of copper sulfate and copper sulfide minerals.

In [8], hydrothermal treatment of Chilean copper concentrates with copper sulfate solutions to remove impurities and subsequently increase the copper content was investigated. The almost complete transformation of bornite, chalcopyrite, and covellin into $Cu_{2-x}S$ phases was obtained at 225–240 °C.

In the Research Center "Hydrometallurgy" (St. Petersburg), the authors [9] proposed a complex hydrometallurgical technology that allows to purify copper concentrates from impurities, and then enrich them to optimal quality. The TRP operation in this method is carried out at a temperature of 170 ° C, followed by flotation of residues and separation of copper, zinc and lead into separate concentrates for further processing. The developed technological scheme uses 80 % of the existing capacities of the Balkhash zinc plant, which until recently was mothballed.

The paper [10] presents a hydrometallurgical approach to the enrichment of copper concentrate with a copper content of 18% to a higher content – 50-55 %. The proposed method consists in high-temperature autoclave oxidative leaching of chalcopyrite concentrates to obtain rich copper solutions (99% copper extraction). This is followed by a TRP of new portions of the concentrate with solutions of the first stage.

Information on the use of surfactants on the operation of GTO sulfide minerals with copper solutions has not been found in the literature.

**Table 1 – Chemical composition of minerals, %**

| Mineral/Element | Cu | Zn | Fe | S |
|---|---|---|---|---|
| $CuFeS_2$ | 33 | - | 32 | 34 |
| ZnS | - | 56 | 1 | 38 |
| $FeS_2$ | - | - | 39 | 45 |

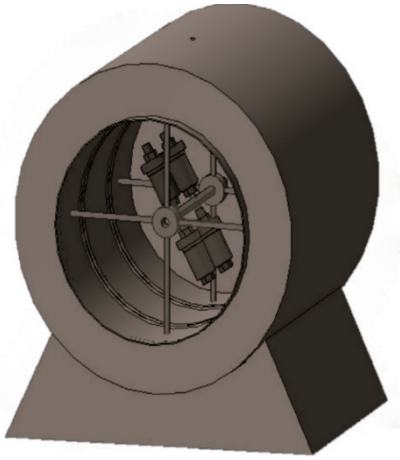


Figure 1 – Laboratory installation (furnace)

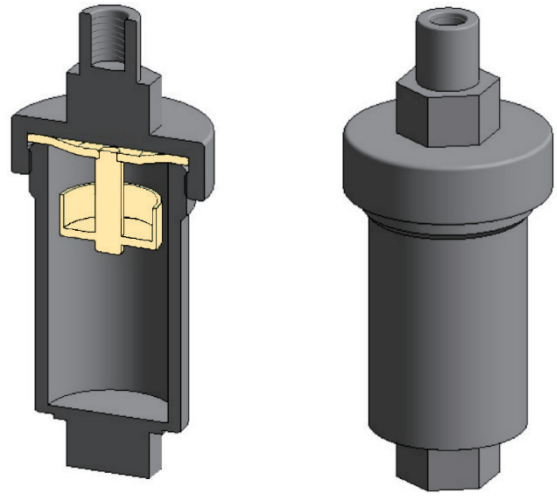


Figure 2 – Laboratory installation (autoclave)

Objective: to study the effect of a surfactant, in particular lignosulfonate (LS) on the hydrothermal interaction of chalcopyrite, pyrite and sphalerite with solutions of copper (II) sulfate.

## Materials and methods

The studies used natural minerals from the Ural deposits, the chemical analysis of which was carried out using X-ray fluorescence spectrometry methods on the EDX-7000 (Shimadzu) installation and the AnalytikJena NovAA 330 atomic absorption spectrometer (table 1)

The size of the minerals was 90 ± 5% -74 microns, with more than 40% of the class + 44 microns.

## Results and their discussion

The studies were carried out at the following parameters: temperature (200 °C), initial concentration of $H_2SO_4$ (15 g/dm$^3$), initial concentration of copper (15 g/dm$^3$), duration of 120 minutes and concentration of drugs (0-1 g/dm$^3$).

The degree of transformation was assessed on the basis of metal extraction into solution or deposition on cake. The weight of the suspension was 0.5 g of mineral. The volume of the initial solution was 30 ml.

The results of trial experiments showed that the presence of drugs has a positive effect on the extraction of zinc from sphalerite and iron from pyrite (figure 3). At the same time, an increase in the initial concentration of surfactants leads to a moderate increase in the extraction of metals into the solution. Zinc extraction increases from 66 to 71 %, iron – from 4 to 11 % with an increase in the concentration of drugs from 0 to 1 g / dm$^3$. With the TRP of pyrite, the copper content in the final product increases from 2 to 20 %.м.

TRP test experiments were conducted showing the effect of a surfactant - lignosulfonate on the hydrothermal interaction of copper (II) sulfate with sulfide minerals (chalcopyrite, pyrite and sphalerite). The results of the experiments showed a positive effect of drugs on the TRP of sphalerite and pyrite. The presence of surfactants does not have a significant effect on the TRP of chalcopyrite in the studied conditions.

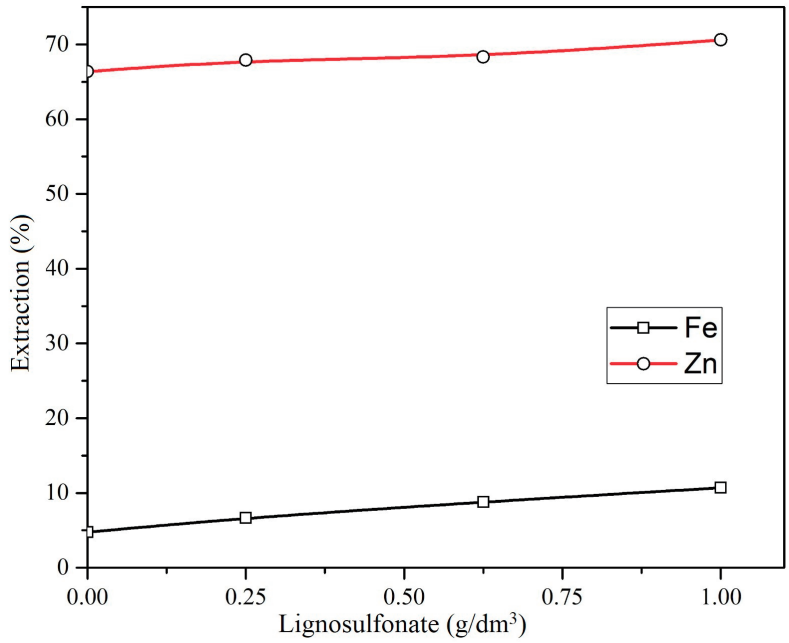



Figure 3 – Effect of drug consumption on the extraction of zinc from sphalerite and iron from pyrite

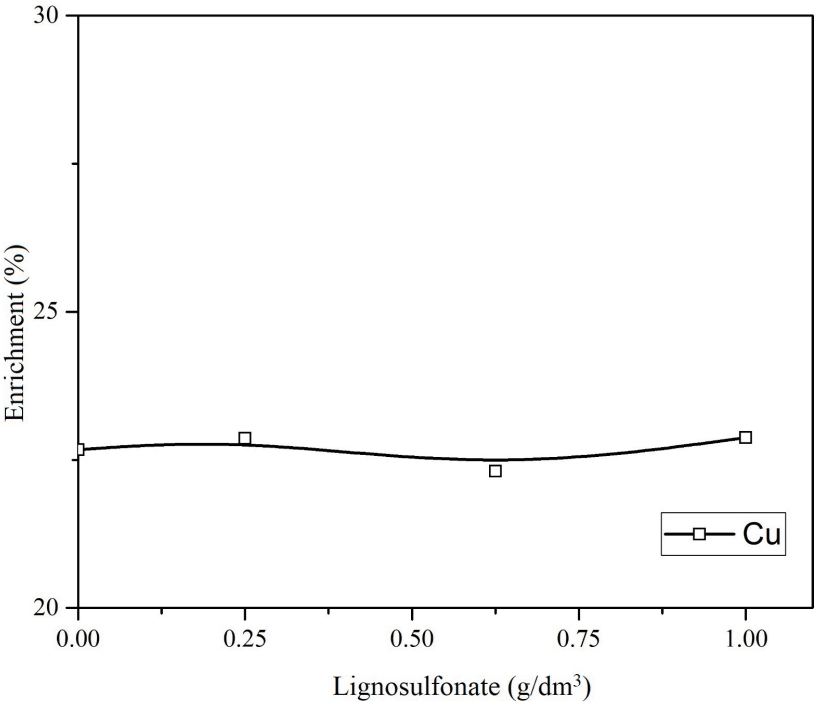



Figure 4 – The effect of the consumption of drugs on the enrichment of chalcopyrite

The study was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project № 22-79-10290. Analytical studies were carried out with the financial support of the State Task of the Russian Federation under Grant № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

## References


1 Zies, E. G. Some reactions involved in secondary copper sulphide enrichment / E.G. Zies, E.T. Allen, H.E. Merwin // Economic Geology 11(5). – 1916. – P. 407– 503.
2 Naboychenko, S.S. On the hydrothermal interaction of chalcopyrite with a solution of copper sulfate / S.S. Naboychenko, V.I. Neustroev, V.K. Pinigin [et al.] // Non-ferrous metals. – 1978. – No. 6. – pp.8-11
3 Naboychenko, C.C. Kinetics and mechanism of hydrothermal interactions of sphalerite with copper sulfate / S.S. Naboychenko, V.I. Neustroev, V.K. Pinigin [et al.] // Izvestiya vyshchikh uchebnykh uchebnykh: Non-ferrous metallurgy. – 1979. – No. 5. – pp. 18–23.
4 Neustroev, V.I. On hydrothermal treatment of pyrite with copper sulfate solutions / V.I. Neustroev, S.S. Naboichenko // News of higher educational institutions: Non-ferrous metallurgy. – 1980. – No. 1. – pp. 22-28.
5 Neustroev, V.I. Hydrothermal treatment of polymetallic chalcopyrite concentrate with copper sulfate solutions / V.I. Neustroev, S.S. Naboichenko, I.F. Khudyakov // Non-ferrous metals. -1981. – No. 4. – pp. 40–43.
6 Naboychenko, S.S. Properties of hydrothermal interactions of sulfide materials with copper sulfate solutions / S.S. Naboychenko, I.F. Khudyakov // Non-ferrous metals. – 1981. – No. 8. – p.19–23.
7 Naboichenko, S.S. Hydrothermal interactions in the CuS–CuSO4 system / S.S. Naboichenko, A.B. Lebed // Izvestiya vysshikh uchebnykh institutov: Non-ferrous Metallurgy. - 1984. – No. 6. – pp. 99–102.
8 Fuentes, G. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates / G. Fuentes, J. Vinals, O. Herreros // Hydrometallurgy. – V. 95. – 2009. – P. 113–120
9 Fomenko, I.V. Low-grade copper concentrate purification and enrichment by complex pressure oxidation–hydrothermal alteration technology / I.V. Fomenko, M.A. Pleshkov, Ya.M. Shneerson [et al.] // Proceedings of the 58th annual conference of metallurgists (COM) hosting the 10th copper conference 2019. – Vancouver, 2019.
10 Kritskii, A.V. Hydrothermal pretreatment of chalcopyrite concentrate with copper sulfate solution / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, K.A. Karimov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – V. 195. – №105359.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.461-464

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

***Иванеева А.Д.*, *Воробьев С.А.*, *Лихацкий М.Н.***
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
wollen07@yandex.ru

Наночастицы сульфида меди (НЧ) привлекают все большее внимание благодаря уникальным электронным, оптическим и химическим свойствам. НЧ CuS являются перспективными для создания оптоэлектронных устройств, солнечных элементов, литий-ионных аккумуляторов, наноразмерных переключателей, сенсоров, фотокатализа, биомедицины и других применений [1-10]. Хотя об оптических свойствах НК халькогенидов меди сообщалось давно [11-13], лишь некоторые исследования описывали плазмонное поглощение в ближней ИК-области. И только начиная 2009 года явление ППР в нанокристаллах сульфида меди активного исследуется. НК $Cu_{2-x}S$ по своей природе нестабильны в условиях окружающей среды, свойствами ППР можно легко управлять регулируя размер, морфологию, электрическое поле, вводя носитель, обменивая лиганды, варьируя температуру, осуществляя реакции окисления и восстановления [14].

В данной работе с использованием методов спектроскопии в УФ и ближней ИК области (БИК), динамического рассеяния света, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 2) и комбинационного рассеяния были изучены наночастицы $Cu_xS$, полученные и состаренные при различных соотношениях сульфата меди и сульфида натрия. Анализ полученных данных показал, что реакционное соотношение водных ионов меди и ионов сульфида 1:2 является «стехиометрическим» для самопроизвольно образующихся гидрозолей сульфида меди. Наночастицы, полученные при этой и более высоких относительных концентрациях сульфид-ионов, имели стабильный размер 4-6 нм и дзета-потенциал от -40 мВ до -50 мВ. Наночастицы $Cu_xS$, x~0,7, состоят из неупорядоченной фазы, близкой к ковеллину, и содержат избыток серы в виде полисульфидных групп. При старении «ковеллиновые» наночастицы выделяют серу, в основном, за счет полисульфида, и трансформируются в частицы состава $Cu_{2-x}S$, где $x < 1$, и частично халькозино- или дигенитоподобные структуры. В золях с «избыточными» ионами меди, оставшимися в растворе, частицы размером около 6 нм преимущественно типа $Cu_{2x}S$ превращаются в ковеллиноподобные наночастицы размером 12–14 нм.

Максимумы поглощения БИК (рисунок 1) в области 1100-1200 нм значительно возрастали по мере старения всех коллоидов, причем интенсивность примерно коррелировала с содержанием ковеллина, которое было наименьшим для «стехиометрического» соотношения реакции $Cu^{2+}/S^{2-} = 1:2$. Поглощение в БИК-диапазоне зависит от состава и дефектности наночастиц сульфида меди, особенно от содержания полисульфида, сложным образом, отличным от ожидаемого для ППР.

## Выводы

Таким образом, предложены новая схема образования наночастиц сульфида меди. Определяющую роль в формировании НЧ играют соединения серы. Показана возможность управления составом и оптическими свойствами наночастиц $Cu_xS$ путем изменения молярных отношений сульфата меди и сульфида натрия.

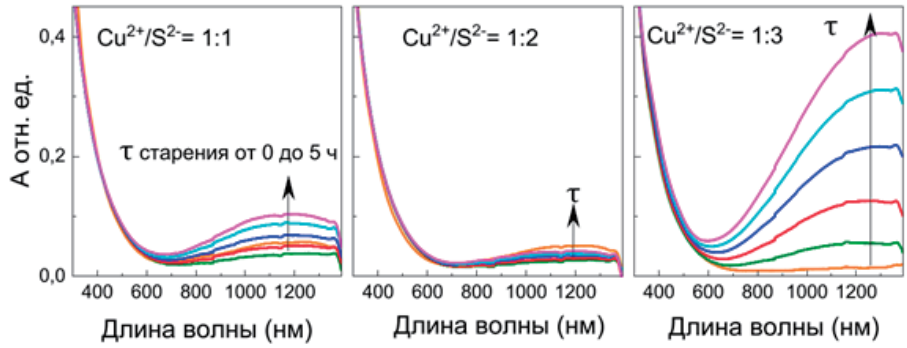



Рисунок 1 – Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ $Cu_xS$ в УФ- и ближней ИК областях, полученные при различном времени после синтеза (без доступа воздуха).

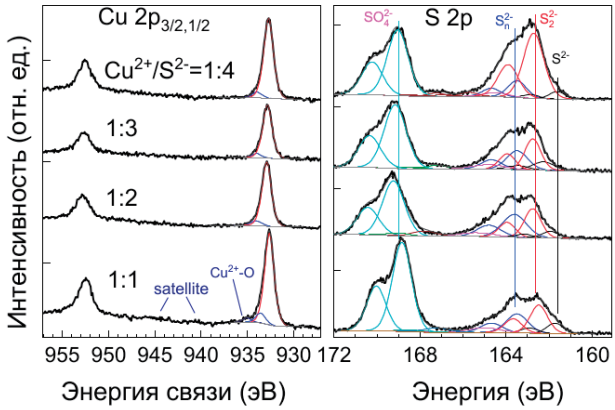



Рисунок 2 – Рентгеноэлектронные спектры Cu 2p и S 2p получены из свежих гидрозолей сульфида меди, приготовленных с различным соотношением $Cu^{2+}/S^{2-}$ и высушенных на ВОПГ (без промывки).

## Список литературы


1 P. Roy, S.K. Srivastava. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. CrystEngComm 17 (2015) 7801-7815.
2 W. van der Stam, A.C. Berends, C. de Mello Donega. Prospects of colloidal copper chalcogenide nanocrystals. ChemPhysChem 17 (2016) 559 – 581. DOI: 10.1002/cphc.201500976.
3 C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K.M. Ryan. Compound copper chalcogenide nanocrystals. Chem. Rev. 117 (2017) 5865-6109.
4 X. Rui, H. Tan, Q. Yan. Nanostructured metal sulfides for energy storage. Nanoscale 2014, 6, 9889–9924..
5 S. Goel, F. Chen, W. Cai. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: from sensors to theranostics. Small 10 (2014) 631–645.
6 T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Nanometer-scale switches using copper sulfide. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3032.
7 J. Xu, P. Gu, J. Zhang, H. Xue, H. Pang. Copper-based nanomaterials for high-performance lithium-ion batteries. Particle @ Particle Systems Characterization. 33 (2016) 784-810.
8 Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S. X. Dou, and W. Sun. Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1702317.
9 A. Agrawal, S.H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R.W. Johns, D.J. Milliron. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals. Chem. Rev. 118 (2018) 3121–3207.
10 D. Zhu, A. Tang, L. Peng, Z. Liu, C. Yang, F. Teng. Tuning the plasmonic resonance of $Cu_{2x}S$ nanocrystals: effects of the crystal phase, morphology and surface ligands. J. Mater. Chem. C 4 (2016) 4880-4888.
11 Chen Y.-B., Chen L., Wu L.-M. The Structure-Controlling Solventless Synthesis and Optical Properties of Uniform Cu 2 S Nanodisks // Chem. - A Eur. J. 2008. Vol. 14, № 35. P. 11069–11075.
12 Kumar P., Singh K. Element Directed Aqueous Solution Synthesis of Copper Telluride Nanoparticles, Characterization, and Optical Properties // Cryst. Growth Des. 2009. Vol. 9, № 7. P. 3089–3094.
13 Du W. et al. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets // Chem. - A Eur. J. 2007. Vol. 13, № 11. P. 3241–3247.
14 Xu W. et al. Localized surface plasmon resonances in self-doped copper chalcogenide binary nanocrystals and their emerging applications // Nano Today. 2020. Vol. 33. P. 100892.

# FORMATION AND EVOLUTION OF COPPER SULFIDE NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS

*Ivaneeva A.D., Vorobyov S.A., Likhatsky M.N.*
Institute of Chemistry and Chemical Technology Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of sciences, Krasnoyarsk, Russia
wollen07@yandex.ru

Copper sulfide nanoparticles (NPs) attract increasing attention due to unique electronic, optical and chemical properties promising for optoelectronic devices, solar cells, lithium ion batteries, nanoscale switches, sensors, photocatalysis, biomedicine and other applications. Although, the optical properties of copper chalcogenide nanocrystals (NCs) have been reported for a long time [1–13], only a few studies have described plasmon absorption in the near-IR region. The localized surface plasmon resonance (LSPS) phenomenon in cooper sulfide nanocrystals is actively studied only since 2009. Cu2-xS NCs are inherently unstable under environmental conditions, the properties of LSPS can be easily controlled by adjusting the size, morphology, electric field, introducing a carrier, exchanging ligands, varying the temperature, performing oxidation and reduction reactions [14].

In the current work $Cu_xS$ nanoparticles formed and aged at varying copper sulfate to sodium sulfide ratios were studied using in situ UV-vis-NIR spectroscopy, dynamic light scattering, X-ray absorption spectroscopy (Figures 2), ex situ TEM, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering. It was established that the reaction ratio of aqueous copper ions and sulfide ions of 1 to 2 is a critical, "stoichiometric" composition for spontaneously formed copper sulfide hydrosols. The nanoparticles produced with that and higher relative concentrations of sulfide ions had stable size of 4-6 nm and zeta potentials of -40 mV to -50 mV. The $Cu_xS$, x~0.7, nanoparticles were composed of disordered phase close to covellite and contained excessive sulfur as polysulfide species. During aging, the «covellitic» nanoparticles released sulfur, mainly at the expense of polysulfide, and transformed to the ones with composition $Cu_{2-x}S$, $x < 1$, and partial chalcocite- or digenite-like structures. In opposite, about 6 nm particles of largely $Cu_{2x}S$ type evolved to 12-14 nm covellite-like nanoparticles in the sols with «excessive» copper ions which remained in the solution.

The NIR absorption maxima (Figures 1) at 1100-1200 nm considerably increased over aging of all the colloids, with the intensity roughly correlated with the content of covellite that was lowest for the «stoichiometric» reaction ratio $Cu^{2+}/S^{2-} = 1:2$. The NIR absorbance depends on the composition and defectness of copper sulfide nanoparticles, particularly on the content of polysulfide, in a complicated manner differing from that expected for LSPR.

## Conclusions

Thus, a new scheme for the formation of copper sulfide nanoparticles has been proposed. Sulfur compounds play a decisive role in the formation of NPs. The possibility of controlling the composition and optical properties of CuxS nanoparticles by changing the molar ratios of copper sulfate and sodium sulfide is shown.

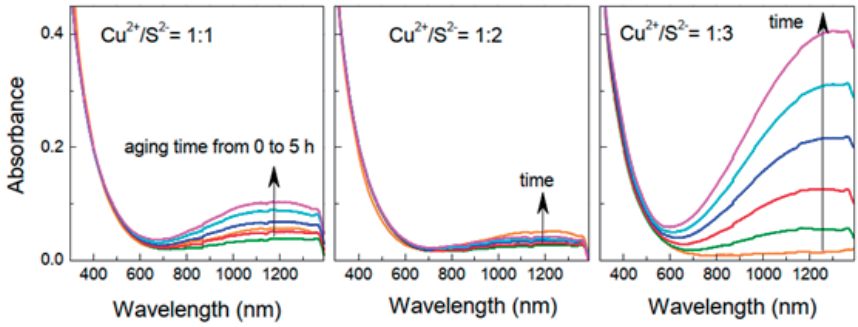



Figure 1 – UV-vis-NIR absorption spectra of the colloidal solutions of $Cu_xS$ NPs obtained for different reaction time without ingress of air.

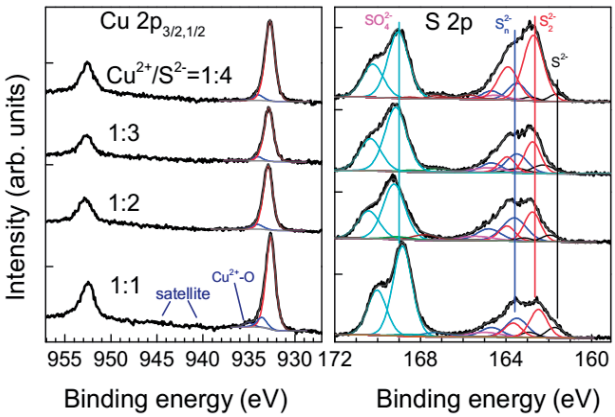



Figure 2 – Cu 2p and S 2p X-ray photoelectron spectra acquired from fresh copper sulfide hydrosols prepared with various ratios $Cu^{2+}/S^{2-}$ and dried on HOPG (no washing).

## References


1 P. Roy, S.K. Srivastava. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. CrystEngComm 17 (2015) 7801-7815.
2 W. van der Stam, A.C. Berends, C. de Mello Donega. Prospects of colloidal copper chalcogenide nanocrystals. ChemPhysChem 17 (2016) 559 – 581. DOI: 10.1002/cphc.201500976.
3 C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K.M. Ryan. Compound copper chalcogenide nanocrystals. Chem. Rev. 117 (2017) 5865-6109.
4 X. Rui, H. Tan, Q. Yan. Nanostructured metal sulfides for energy storage. Nanoscale 2014, 6, 9889–9924.
5 S. Goel, F. Chen, W. Cai. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: from sensors to theranostics. Small 10 (2014) 631–645.
6 T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Nanometer-scale switches using copper sulfide. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3032.
7 J. Xu, P. Gu, J. Zhang, H. Xue, H. Pang. Copper-based nanomaterials for high-performance lithium-ion batteries. Particle @ Particle Systems Characterization. 33 (2016) 784-810.
8 Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S. X. Dou, and W. Sun. Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1702317.
9 A. Agrawal, S.H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R.W. Johns, D.J. Milliron. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals. Chem. Rev. 118 (2018) 3121–3207.
10 D. Zhu, A. Tang, L. Peng, Z. Liu, C. Yang, F. Teng. Tuning the plasmonic resonance of Cu2xS nanocrystals: effects of the crystal phase, morphology and surface ligands. J. Mater. Chem. C 4 (2016) 4880-4888.
11 Chen Y.-B., Chen L., Wu L.-M. The Structure-Controlling Solventless Synthesis and Optical Properties of Uniform Cu 2 S Nanodisks // Chem. - A Eur. J. 2008. Vol. 14, № 35. P. 11069–11075.
12 Kumar P., Singh K. Element Directed Aqueous Solution Synthesis of Copper Telluride Nanoparticles, Characterization, and Optical Properties // Cryst. Growth Des. 2009. Vol. 9, № 7. P. 3089–3094.
13 Du W. et al. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets // Chem. - A Eur. J. 2007. Vol. 13, № 11. P. 3241–3247.
14 Xu W. et al. Localized surface plasmon resonances in self-doped copper chalcogenide binary nanocrystals and their emerging applications // Nano Today. 2020. Vol. 33. P. 100892

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.465-474

# ТЕХНОЛОГИЯ И УСЛОВИЯ «МЯГКОЙ» ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА

***Флерко М.Ю.*, *Воробьёв С.А.*, *Николина Н.Д.*, *Томашевич Е.В.***
ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия
mflerko@list.ru

Наночастицы серебра обладают необычными химическими и физическими свойствами и имеют широкие перспективы их практического применения. Наночастицы серебра могут быть использованы для создания солнечных элементов, катализаторов, теплопроводящих и электропроводящих материалов [1,2]. Благодаря своей бактерицидной, противогрибковой и противовирусной активности серебро чаще всего используется в биомедицинских целях и в потребительских товарах, начиная от лекарств и заканчивая тканями, красками и упаковочными материалами [3-9]. При этом наночастицы серебра обладают меньшей токсичностью в отношении высших организмов, чем в отношении различных видов микроорганизмов, в том числе высокопатогенных и устойчивых к антибиотикам [10].

Чаще всего для получения наночастиц используют мокрый химический синтез, в котором соли серебра восстанавливают в присутствии поверхностно активного стабилизатора [11]. Однако, ввиду склонности частиц к агрегации и укрупнению, синтез проводят в сильных разбавленных растворах и концентрация металла редко превышает 1 г/л. Исключением является метод Кэри Ли, позволяющий получить гидрозоли серебра с концентрацией до 60 г/л и высокой коллоидной стабильностью [12]. В данной методике водный раствор нитрата серебра восстанавливают смесью сульфата железа (II) и трехзамещенного лимоннокислого натрия. Между тем, остаточные примеси ионов железа, и высокая ионная сила способствуют агрегации частиц. Для очистки целевого продукта был предложен метод «коагулятивной» очистки цитратом натрия [13], который, в отличие от прочих, позволяет «мягко» удалить большинство примесей и сохранить агрегационную стабильность частиц. Недостатком данного метода является высокая остаточная концентрация цитрата натрия до 5 г/л. На сегодняшний день для извлечения остаточных концентраций цитрата натрия применимы методы диализа и хроматографии. Однако нам неизвестны работы, где была бы изучена возможность очистки золей методом ионного обмена.

В данной работе был исследован процесс очистки концентрированных гидрозолей серебра при совместном использовании катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме для «сильных» (КУ-2, АВ-17-8) и «слабых» (С104plus, А-847) ионитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приборы, реактивы и оборудование

$AgNO_3$, (ч.д.а.); $Na_3Cit{\cdot}5{,}5H_2O$, (ч.д.а.); $FeSO_4{\cdot}7H_2O$, (ч.д.а.); деионизованная вода (электропроводность менее 15 мкСм); установка для синтеза наноча-

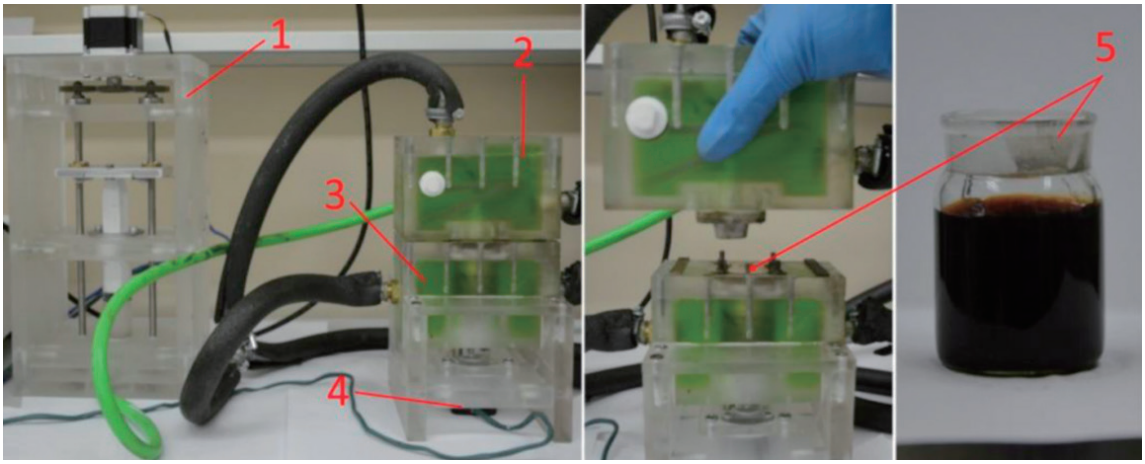



Рисунок 1 – Внешний вид установки для синтеза наночастиц серебра при контролируемых условиях: 1 – дозирующий блок; термостатированные; 2 – инжекционный; 3 – реакционный блоки; 4 – магнитная мешалка; 5 – реакционная ячейка

стиц; криотермостат FT-211-25; pH метр HANNA HI 2221; центрифуга Centurion CR4000; кондуктометр мультитест КСЛ101; ионит КУ-2; ионит АВ-17-8, ионит Purolite C104 plus; ионит Purolite A847.

## Методика синтеза коллоидных растворов серебра

Эксперимент проводили по методике [14]: синтез наночастиц серебра проводили по модифицированному методу Кэри Ли при фиксированной температуре, скорости перемешивания и впрыска в специально собранном и откалиброванном устройстве (рис. 1).

В реакционную ячейку загружали водные растворы $Na_3Cit$ (1.8 М; 5 мл), $FeSO_4$ (0.9 М; 5 мл) и термостатировали до 25°С и перемешивали 1000 об/мин в течение 5 мин, далее производили инжекцию раствора $AgNO_3$ (0.6 М; 5 мл) со скоростью 25 мл/с, после чего реакционную смесь продолжали перемешивать еще в течение 5 мин. После смешивания реагентов наблюдалось осаждение черно-коричневого осадка агрегированных наночастиц серебра.

Для очистки к полученному раствору приливали 20 мл деионизированной воды, интенсивно встряхивали и добавляли 20-60 мл раствора $Na_3Cit$ (0,2-0,5 М). Далее центрифугировали в течение 3 минут на скорости 1000 об/мин. После остановки центрифуги жидкую фазу (фугат) сливали.

Методики приготовления ионитов и их использования для очистки концентрированных гидрозолей серебра

Исходные иониты были рассеяны на ситах и в экспериментах использовалась фракция -0,5 мм +0,31 мм. Для получения анионита АВ-17-8 в «$OH^-$», «$HCO_3^-$» и «$CO_3^{2-}$» формах исходный ионит переводили в хлоридную форму 1 М HCl, интенсивно промывали водой, трехкратно обрабатывали 1 М растворами NaOH, $NaHCO_3$ и $Na_2CO_3$ соответственно, снова промывали водой и сушили при 50 °С. Анионит А 847 в «$OH^-$» получали аналогично. Катиониты КУ-2 и Purolite C104 plus в «$H^+$» формах получали при многократной обработке 1 М HCl, интенсивной промывке водой и сушке. Определение статической обменной емкости анио-

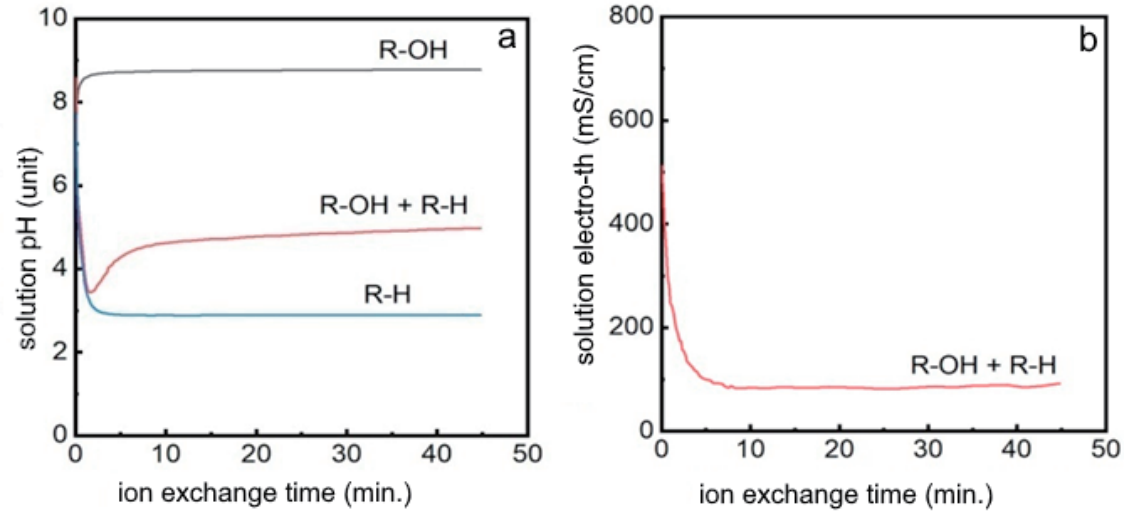



Рисунок 2 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и АВ 17-8 в «$OH^-$» форме

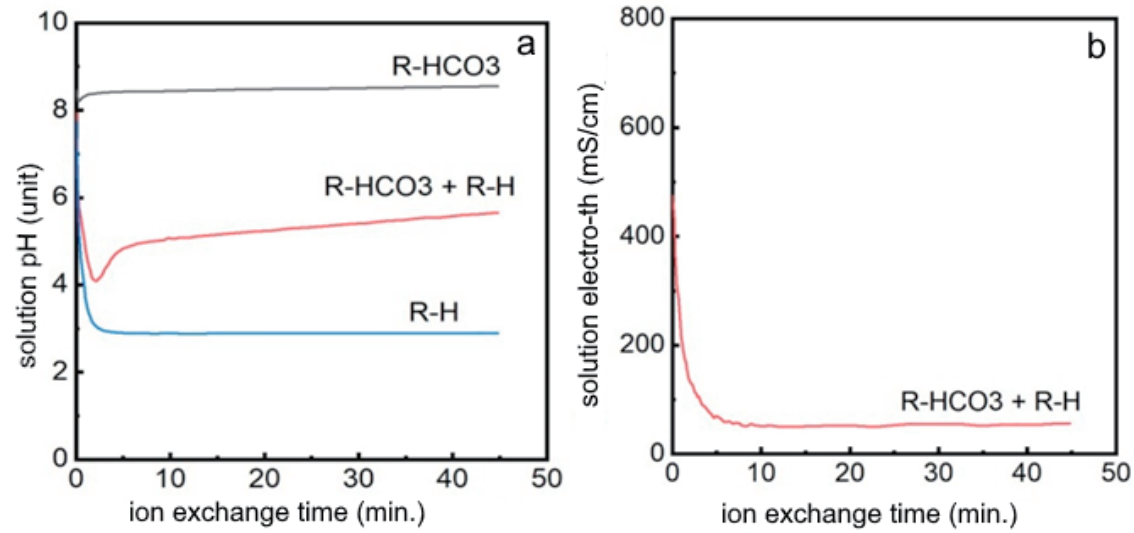



Рисунок 3 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и АВ 17-8 в «$HCO_3^-$» форме

нитов (СОЕ, ммоль-экв/мл) проводили, как описано в ГОСТ [15]. Емкость КУ-2 «$H^+$» оказалась равна 4,125 ммоль*г/экв, емкости АВ 17-8 «$OH^-$», «$HCO_3^-$» и «$CO_3^{2-}$» равны 1,3; 1,5 и 1,15 ммоль*г/экв соответственно. Для ионитов Purolite C104 plus в «$H^+$» и Purolite A 847 в «$OH^-$» формах емкости были равны 12,5 и 5,05 ммоль*г/экв соответственно.

Для удаления примесей $Na_3Cit$ к 2 мл золя серебра добавляли смесь предварительно размоченных в деионизованной воде катионита и анионита, необходимое количество которых определяли исходя из электропроводности золей, после чего при постоянном перемешивании оставили на время до 2 суток. Степень очистки оценивали по изменению электропроводности и pH раствора.

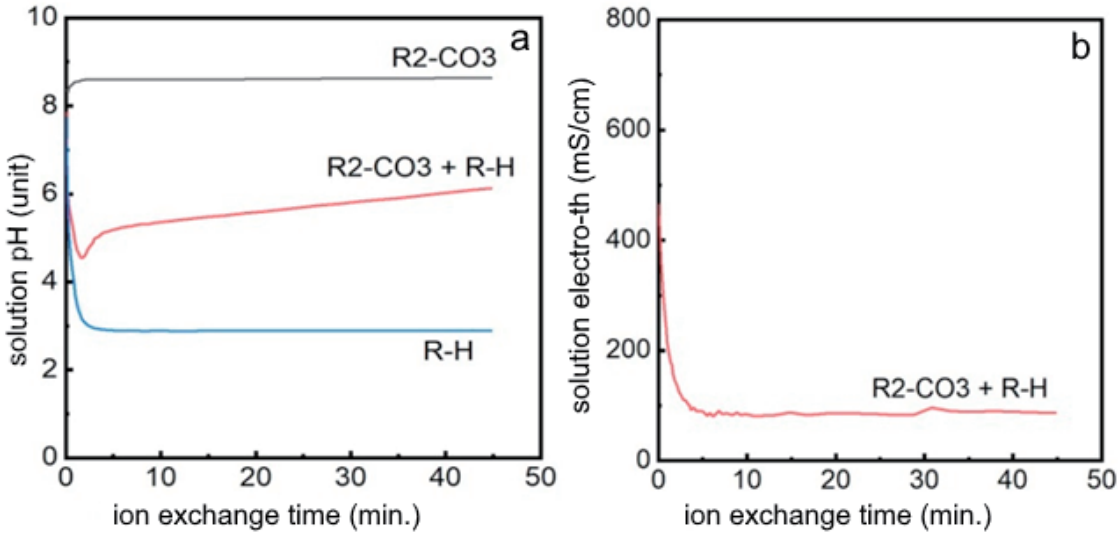



Рисунок 4 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и АВ 17-8 в «$CO_3^{2-}$» форме

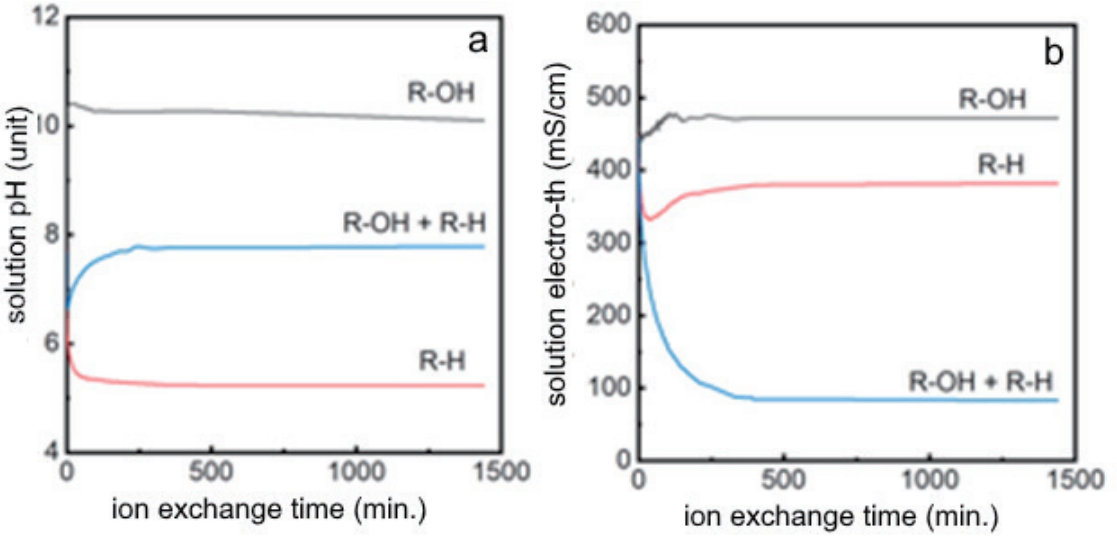



Рисунок 5 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов Purolite C104plus в «$H^+$» форме и А-847 в «$OH^-$» форме

## Результаты очистки методом ионного обмена

Зависимости pH раствора и электропроводности от времени ионного обмена при совместном использовании ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и АВ 17-8 в «$OH^-$» форме представлены на рисунке 2.

Снижение электропроводности говорит о том, что в растворе происходит снижение концентрации электролитов. Однако резкое падение pH раствора в течение первых 4 минут приводит к необратимой агрегации частиц. Вероятнее всего, из-за поглощения примесного цитрата натрия не только из объема золя, но и стабилизирующих поверхность частиц цитрат анионов.

Использование ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и АВ 17-8 в формах «$HCO_3^-$» и «$CO_3^{2-}$» приводят к аналогично вышесказанным результатам (рис. 3,4).

Зависимости pH раствора и электропроводности от времени ионного обмена при совместном использовании ионитов Purolite C104plus в «$H^+$» форме и А-847 в «$OH^-$» форме представлены на рисунке 5.

Видно, что снижение электропроводности и основные изменения pH происходят за первые 200 минут, что гораздо медленней, чем при использовании сильных ионитов. При этом электропроводность исходных растворов снижается, как и в случае использования смеси «сильных» ионитов более чем в 5 раза. При этом агрегация частиц не происходила в течении нескольких недель наблюдения. Можно заключить, что очистка с использованием «слабых» ионитов позволяет проводить эффективную деионизацию раствора гораздо медленнее и в более щадящих условиях, в отличие от «сильных» ионитов.

## Выводы

Установлено, что совместное использование ионитов КУ-2 в «$H^+$» форме и анионита АВ 17-8 в «$OH^-$», «$HCO_3^-$» и «$CO_3^{2-}$» формах приводит к снижению pH раствора в течении первых минут ионного обмена и приводит к необратимой агрегации частиц. При этом совместное использование «слабых» ионитов Purolite C104plus в «$H^+$» форме и А-847 в «$OH^-$» позволяет проводить эффективную деионизацию гидрозолей серебра избегая агрегации наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 и Федеральной программы «Приоритет 2030» с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## Список литературы

1 K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, Nanotechnol. Sci. Appl., 2016, 9, 1. Ermakova, G. F. Prozorova, Russ. Chem. Bull., 2016, 65, 498.
2 N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Colloid Surf. A, 2002, 196, 247.
3 L. S. Nair, C. T. Laurencin, J. Biomed. Nanotech., 2007, 3, 301.
4 X. Chen, H. Schluesener, Toxicol. Let., 2008, 176, 1.
5 B. Mahltig, N. Cheval, V. Astachov, M. Malkoch, M. I. Montanez, H. Haase, A. Fahmi, Colloid Polym. Sci., 2012, 290, 1413.
6 H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. C. I. Turrent, C. R. Padilla, World J. Microbiol. Biotechnol., 2010, 26, 615.
7 A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, S. Minaian, Nanomedicine, 2007, 3, 168.
8 D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J. Roullet, J. Antimicrob. Chemother., 2008, 61, 869.
9 W. R. Li, X. B. Xie, Q. S. Shi, H. Y. Zeng, Y. S. Ou-Yang, Y. Chen, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, 85, 1115.
10 S. J. Nurani, C. K. Saha, Md. A. R. Khan, S. M. H. Sunny, J. Electrical. Electronics Eng., 2015, 10, 117.
11 S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Res. Pharm. Sci., 2014, 9, 385.
12 Lea, M.C. Allotropic forms of silver. American Journal of Science, V.37, PP.476 - 491. (1889).
13 Vorobyev, S.A. Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers / S.A.Vorobyev, M.N.Likhatski, A.S.Romanchenko, O.Y.Fetisova, A.S.Kazachenko, M.N.Volochaev, Y.L.Mikhlin // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 8. – P. 17225–17233.
14 Воробьев С.А.Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea / С.А. Воробьев, М.Н. Лихацкий, А.С. Романченко, Т.Ю. Иваненко, Д.А. Машарова, М.Н. Волочаев, Ю.Л. Михлин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2020. - №13(3). – С. 372-384.
15 Saikova, S.V.Preparation of iron ytterbium garnet by anion-exchange resin precipitation. S.V. Saikova, E.A. Kirshneva, N.P. Fadeeva, M.V. Panteleeva, E.V. Pikurova, A.S. Samoilo – Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67(2). – P. 158-165.

# TECHNOLOGY AND CONDITIONS OF «SOFT» CLEANING OF CONCENTRATED SILVER HYDROSOLS

*Flerko M.Yu., Vorobyov S.A., Nikolina N.D., Tomashevich E.V.*
ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
mflerko@list.ru

Silver nanoparticles have unusual chemical and physical properties and have broad prospects for their practical application. Silver nanoparticles can be used to create solar cells, catalysts, and heat and electrically conductive materials [1, 2]. Due to its bactericidal, antifungal, and antiviral activity, silver is most commonly used in biomedical applications and in consumer products ranging from pharmaceuticals to fabrics, paints, and packaging materials [3–9]. At the same time, silver nanoparticles are less toxic to higher organisms than to various types of microorganisms, including highly pathogenic and resistant to antibiotics [10].

Most often, wet chemical synthesis is used to obtain nanoparticles, in which silver salts are reduced in the presence of a surface active stabilizer [11]. However, due to the tendency of the particles to aggregate and coarsen, the synthesis is carried out in strong dilute solutions and the metal concentration rarely exceeds 1 g/l. An exception is the Cary Lee method, which makes it possible to obtain silver hydrosols with a concentration of up to 60 g/L and high colloidal stability [12]. In this technique, an aqueous solution of silver nitrate is reduced with a mixture of iron (II) sulfate and trisubstituted sodium citrate. Meanwhile, residual iron ion impurities and high ionic strength promote particle aggregation. To purify the target product, a method of "coagulative" purification with sodium citrate [13] was proposed, which, unlike others, makes it possible to «softly» remove most impurities and preserve the aggregation stability of particles. The disadvantage of this method is the high residual concentration of sodium citrate up to 5 g/L. To date, dialysis and chromatography methods are applicable to extract residual concentrations of sodium citrate. However, we are not aware of works where the possibility of purifying sols by the ion exchange method would be studied.

In this work, the purification process of concentrated silver hydrosols was studied with the combined use of cation exchangers in the H-form and anion exchangers in the OH-form for «strong» (KU-2, AB-17-8) and «weak» (C104plus, A-847) ion exchangers.

## EXPERIMENTAL PART

### Instruments, reagents and equipment

$AgNO_3$, (analytical grade); $Na_3Cit \cdot 5{,}5H_2O$, (analytical grade); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (analytical grade); deionized water (conductivity less than ~15 μS); installation for the synthesis of nanoparticles; cryothermostat FT-211-25; pH meter HANNA HI 2221; centrifuge Centurion CR4000; conductometer multitest KSL101; ion exchanger KU-2; AB-17-8 ion exchanger, Purolite C104 plus ion exchanger; ion exchanger Purolite A847.

### Method for the synthesis of colloidal solutions of silver

The experiment was carried out according to the procedure [14]: the synthesis of silver nanoparticles was carried out according to the modified Cary Lee method at a fixed temperature, stirring

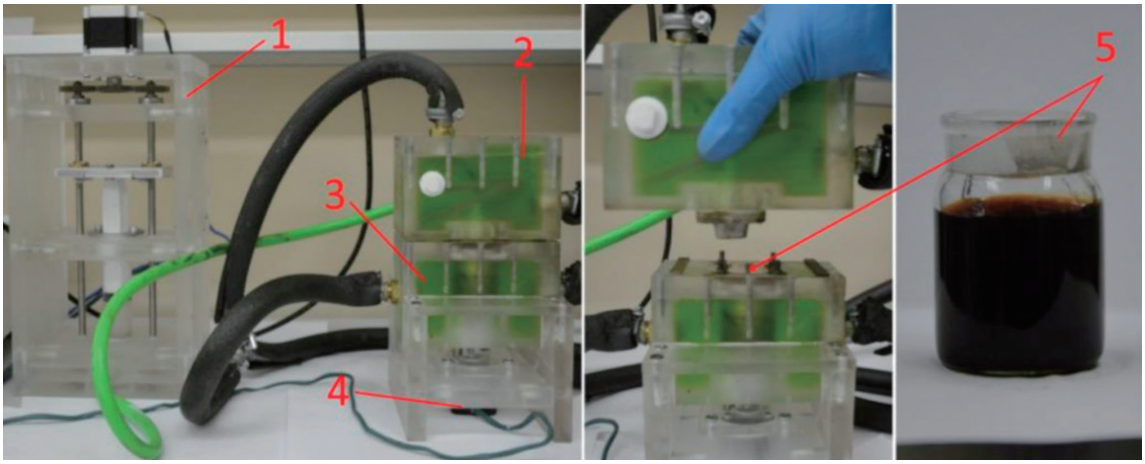



Figure 1 – External view of the installation for the synthesis of silver nanoparticles under controlled conditions: 1 - dosing unit; thermostated; 2 - injection; 3 - reaction blocks; 4 - magnetic stirrer; 5 - reaction cell

speed, and injection in a specially assembled and calibrated device (Fig. 1).

Aqueous solutions of $Na_3Cit$ (1.8 M; 5 ml) and $FeSO_4$ (0.9 M; 5 ml) were loaded into the reaction cell and thermostated to 25°C and stirred at 1000 rpm for 5 min; then, an $AgNO_3$ solution (0.6 M; 5 ml) at a rate of 25 ml/s, after which the reaction mixture was stirred for another 5 minutes. After mixing the reagents, the precipitation of a black-brown precipitate of aggregated silver nanoparticles was observed.

For purification, 20 ml of deionized water was added to the resulting solution, vigorously shaken, and 20–60 ml of $Na_3Cit$ solution (0.2–0.5 M) was added. Then centrifuged for 3 minutes at a speed of 1000 rpm. After stopping the centrifuge, the liquid phase (centrifuge) was decanted.

Methods for the preparation of ion exchangers and their use for the purification of concentrated silver hydrosols

The initial ion exchangers were scattered on sieves and the fraction -0.5 mm +0.31 mm was used in the experiments. To obtain the anion exchanger AB-17-8 in the «$OH^-$», «$HCO_3^-$» and «$CO_3^{2-}$» forms, the initial ion exchanger was transferred to the chloride form with 1 M HCl, washed intensively with water, treated three times with 1 M solutions of NaOH, $NaHCO_3$ and $Na_2CO_3$, respectively, again washed with water and dried at 50°C. Anion exchange resin A 847 in «$OH^-$» was obtained similarly. Cation exchangers KU-2 and Purolite C104 plus in «$H^+$» forms were obtained by repeated treatment with 1 M HCl, intensive washing with water, and drying. The determination of the static exchange capacity of anion exchangers (SEC, mmol-equiv/mL) was carried out as described in GOST [15]. The capacity of KU-2 «$H^+$» turned out to be 4.125 mmol * g / eq, the capacities of AB 17-8 «$OH^-$», «$HCO_3^-$» and «$CO_3^{2-}$» are equal to 1.3; 1.5 and 1.15 mmol*g/eq, respectively. For Purolite C104 plus ion exchangers in «H+» and Purolite A 847 in «$OH^-$» forms, the capacities were 12.5 and 5.05 mmol*g/eq, respectively.

To remove $Na_3Cit$ impurities, a mixture of cation exchanger and anion exchanger preliminarily soaked in deionized water was added to 2 ml of silver sol, the required

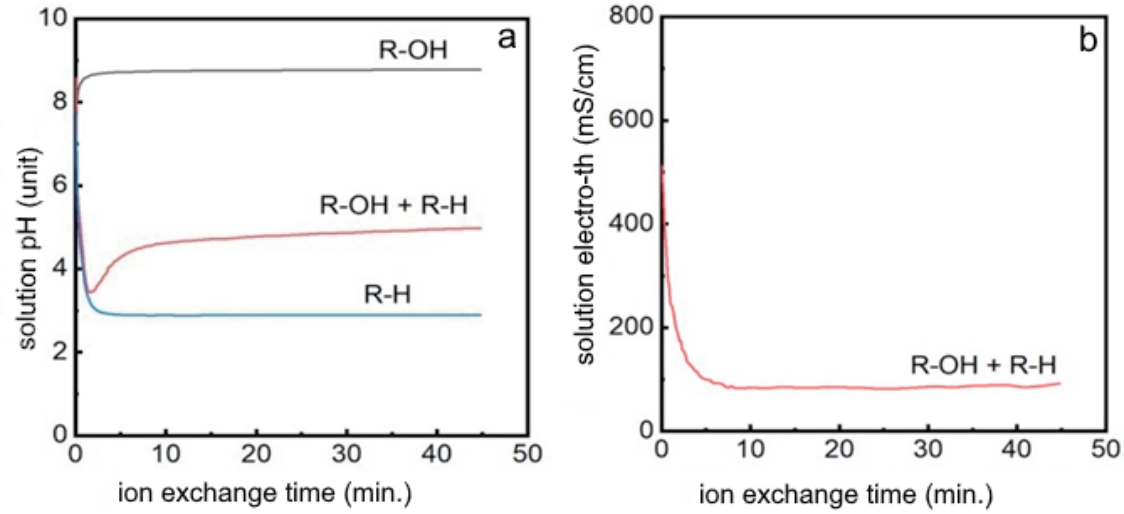



Figure 2 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) with the joint use of ion exchangers KU-2 in the "$H^+$" form and AB 17-8 in the "$OH^-$" form

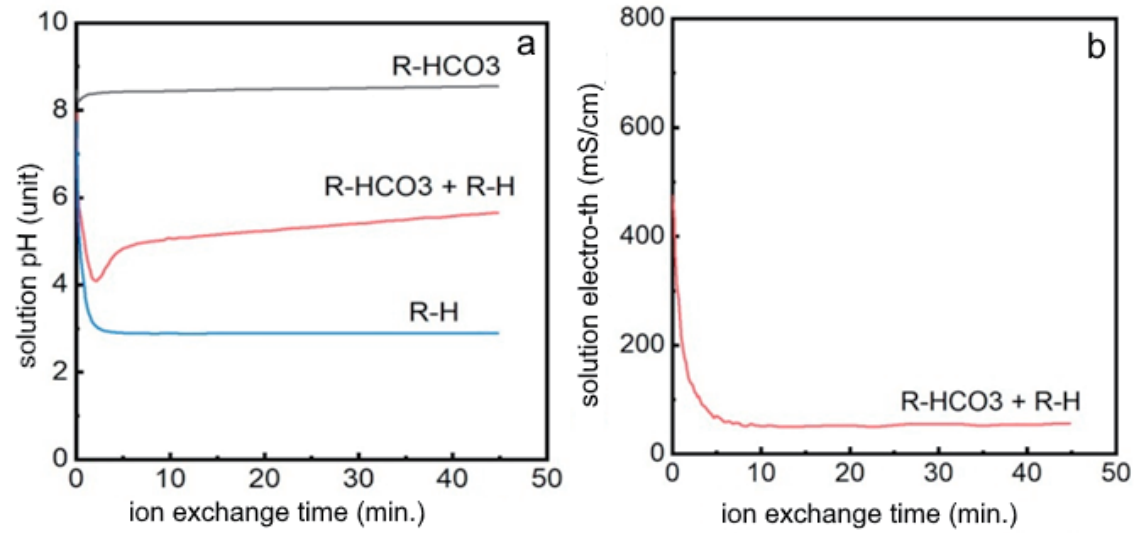



Figure 3 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using ion exchangers KU-2 in the "$H^+$" form and AV 17-8 in the "$HCO_3^-$" form

amount of which was determined based on the electrical conductivity of the sols, after which it was left under constant stirring for up to 2 days. The degree of purification was assessed by changes in the electrical conductivity and pH of the solution.

## Ion exchange cleaning results

Dependences of the solution pH and electrical conductivity on the ion exchange time when using KU-2 ion exchangers in the «$H^+$» form and AV 17-8 ion exchangers in the «$OH^-$» form are shown in Figure 2.

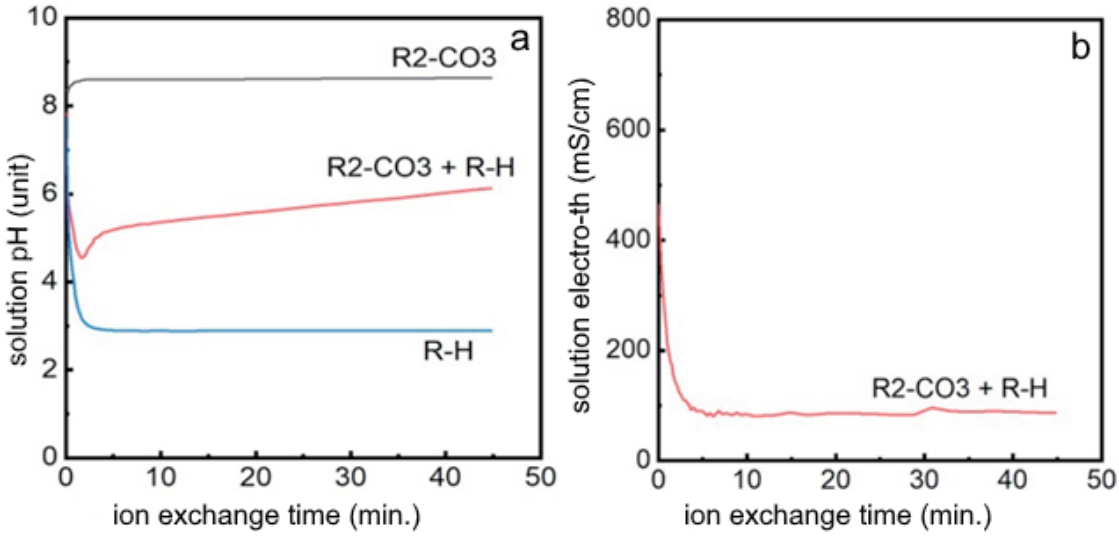



Figure 4 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using ion exchangers KU-2 in the "$H^+$" form and AB 17-8 in the "$CO_3^{2-}$" form

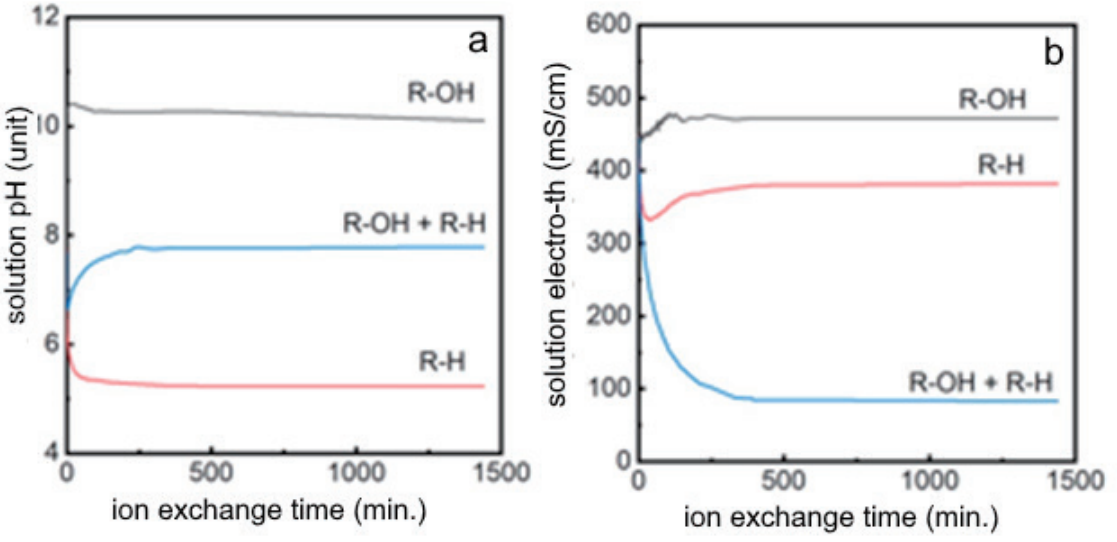



Figure 5 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using Purolite C104plus ion exchangers in the "$H^+$" form and A-847 in the "$OH^-$" form

A decrease in electrical conductivity indicates that a decrease in the concentration of electrolytes occurs in the solution. However, a sharp drop in the pH of the solution during the first 4 minutes leads to irreversible particle aggregation. Most likely, due to the absorption of impurity sodium citrate not only from the volume of the sol, but also from the citrate anions stabilizing the surface of the particles.

The use of ion exchangers KU-2 in the «$H^+$» form and AV 17-8 in the forms «$HCO_3^-$» and «$CO_3^{2-}$» lead to the same results as above (Fig. 3.4).

Dependences of the solution pH and electrical conductivity on the ion exchange

time with the combined use of Purolite C104plus ion exchangers in the «$H^+$» form and A-847 in the «$OH^-$» form are shown in Figure 5.

It can be seen that the decrease in electrical conductivity and the main changes in pH occur in the first 200 minutes, which is much slower than when using strong ion exchangers. In this case, the electrical conductivity of the initial solutions decreases, as in the case of using a mixture of «strong» ion exchangers, by more than 5 times. At the same time, particle aggregation did not occur during several weeks of observation. It can be concluded that purification using «weak» ion exchangers allows effective deionization of the solution much more slowly and under more gentle conditions, in contrast to «strong» ion exchangers.

## Conclusions

It has been established that the joint use of KU-2 ion exchangers in the «$H^+$» form and AV 17-8 anion exchangers in the «$OH^-$», «$HCO_3^-$» and «$CO_3^{2-}$» forms leads to a decrease in the pH of the solution during the first minutes of ion exchange and leads to to irreversible particle aggregation. At the same time, the joint use of «weak» Purolite C104plus ion exchangers in the «$H^+$» form and A-847 in the «$OH^-$» form allows efficient deionization of silver hydrosols avoiding the aggregation of nanoparticles.

The work was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and the Federal program «Priority 2030» using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

## References

1 K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, Nanotechnol. Sci. Appl., 2016, 9, 1. Ermakova, G. F. Prozorova, Russ. Chem. Bull., 2016, 65, 498.
2 N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Colloid Surf. A, 2002, 196, 247.
3 L. S. Nair, C. T. Laurencin, J. Biomed. Nanotech., 2007, 3, 301.
4 X. Chen, H. Schluesener, Toxicol. Let., 2008, 176, 1.
5 B. Mahltig, N. Cheval, V. Astachov, M. Malkoch, M. I. Montanez, H. Haase, A. Fahmi, Colloid Polym. Sci., 2012, 290, 1413.
6 H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. C. I. Turrent, C. R. Padilla, World J. Microbiol. Biotechnol., 2010, 26, 615.
7 A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, S. Minaian, Nanomedicine, 2007, 3, 168.
8 D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J. Roullet, J. Antimicrob. Chemother., 2008, 61, 869.
9 W. R. Li, X. B. Xie, Q. S. Shi, H. Y. Zeng, Y. S. Ou-Yang, Y. Chen, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, 85, 1115.
10 S. J. Nurani, C. K. Saha, Md. A. R. Khan, S. M. H. Sunny, J. Electrical. Electronics Eng., 2015, 10, 117.
11 S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Res. Pharm. Sci., 2014, 9, 385.
12 Lea, M.C. Allotropic forms of silver. American Journal of Science, V.37, PP.476 - 491. (1889).
13 Vorobyev, S.A. Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers / S.A.Vorobyev, M.N.Likhatski, A.S.Romanchenko, O.Y.Fetisova, A.S.Kazachenko, M.N.Volochaev, Y.L.Mikhlin // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 8. – P. 17225–17233.
14 Vorobyov S.A. Influence of reaction conditions on the size of silver nanoparticles in concentrated sols CareyLea / C.A. Vorobyov, M.N. Likhatsky, A.S. Romanchenko, T.Yu. Ivanenko, D.A. Masharova, M.N. Volochaev, Yu.L. Mikhlin // Zhurn. Sib. feder. university Chemistry. - 2020. - No. 13 (3). - S. 372-384.
15 Saikova, S.V.Preparation of iron ytterbium garnet by anion-exchange resin precipitation. S.V. Saikova, E.A. Kirshneva, N.P. Fadeeva, M.V. Panteleeva, E.V. Pikurova, A.S. Samoilo – Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67(2). – P. 158-165.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.475-480

# СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИНА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

***Фадеева Н.П.*[1], *Сайкова С.В.*[1, 2], *Карпов Д.В.*[1, 2]**

[1] ИХХТ СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50 стр.24, 660036, г. Красноярск, Россия

[2]Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041, Красноярск, Россия

yevsevskaya@mail.ru

Появление полупроводниковых технологий привело к значительному прогрессу в области осветительных приборов, в особенности белых светоизлучающих диодов. Светодиоды имеют более высокую эффективность, чем люминесцентные лампы, лампы накаливания или галогенные лампы, а также длительный срок службы (до 50000 часов). Светодиоды быстро вытесняют традиционные источники света во всех областях освещения (автомобильного, уличного, внутри помещений, в дисплеях и др.). Наиболее востребованными и эффективными материалами для изготовления белых светодиодов являются люминофоры на основе алюмоиттриевого граната, допированного церием (III) YAG:Ce. Поэтому синтез материалов YAG:Ce с высокими люминесцентными свойствами является актуальной задачей [1-3].

Целью данной работы является подбор метода синтеза порошков ИАГ:Ce с высоким квантовым выходом, изучение состава и люминесцентных свойств полученных продуктов.

В работе применяли два метода синтеза образцов – химическое осаждение и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для проведения осаждения использовали 0,25 М растворы $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, взятые в молярном соотношении, соответствующем стехиометрии граната $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. К смеси растворов по каплям добавляли 6 М раствор аммиака при постоянном перемешивании 300 об/мин на магнитной мешалке и температуре 40°С. Осадок отделяли центрифугированием, промывали до нейтрального значения pH и сушили при 80°С. Отжиг полученных осадков проводили в муфельной печи при 1000 – 1600°С на воздухе либо в восстановительной атмосфере (на углеродной подушке).

Для осуществления метода СВС с двухкомпонентным топливом применяли алюминиевую фольгу высокой чистоты (99,99%), оксид иттрия $Y_2O_3$, $Ce(NO_3)_3$ а также мочевину и глицин. В чашку для выпаривания помещали растворенные в азотной кислоте алюминий и оксид иттрия, навески мочевины и глицина, прибавляли необходимое количество допанта в виде 0,5 М раствора $Ce(NO_3)_3$ и растворяли в минимальном объеме воды. Расчёт стехиометрии вели, исходя из общей формулы $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. Количество топлива рассчитывали, исходя из стехиометрии реакций горения; молярное соотношение мочевина : глицин = 1 : 1. Смесь нагревали при 200°С до образования вязкого геля, а затем повышали температуру 300°С до самовоспламенения смеси. Полученный про-

дукт перетирали в агатовой ступке и отжигали в атмосфере CO или на воздухе в муфельной печи при 800 – 1000°C.

Методом химического осаждения было получено 4 серии образцов (таблица 1). В каждой серии экспериментов уменьшали содержание церия; также варьировали температуру, длительность и атмосферу термообработки.

Из полученных данных видно, что уменьшение содержания церия с 1.2 до 0.3% в случае отжига на воздухе при 1000°C в течение 3 ч приводит к увеличению квантового выхода с 18 до 29%, дальнейшее снижение содержания церия до 0.15% не дает увеличения квантового выхода и составляет также 29%. Вероятно, это объясняется концентра-

**Таблица 1 – Условия синтеза и квантовый выход, полученных в работе образцов.**

| № образца | Содержание Ce, ат.% | Метод синтеза | Отжиг | | | Квантовый выход (PLQY), % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | T, °C | Время, ч | Атмосфера | |
| 1 | 1.2 | Химическое осаждение | 1000 | 3 | воздух | 18 ± 2 |
| | | | 1050 | 5 | | 20 ± 3 |
| | | | 1200 | 3 | | 25 ± 3 |
| | | | 1400 | 3 | | 13 ± 4 |
| | | | 1600 | 3 | | 7 ± 0.7 |
| 2 | 0.6 | | 1200 | 3 | воздух | 23 ± 4 |
| | | | 1400 | 3 | | 9 ± 1 |
| | | | 1600 | 3 | | 8 ± 2 |
| | | | 1000 | 3 | CO | 26 ± 4 |
| 3 | 0.3 | | 1000 | 3 | воздух | 29 ± 3 |
| | | | | 3 | CO | 38 ± 6 |
| | | | | 8 | воздух | 38 ± 2 |
| | | | | 8 | CO | 57 ± 7 |
| 4 | 0.15 | | 1000 | 3 | CO | 44 ± 4 |
| | | | | 8 | воздух | 29 ± 2 |
| | | | | 8 | CO | 40 ± 3 |
| | | | | 3 | CO | 21 ± 3 |
| 5 | 1.5 | СВС | 800 | 3 | воздух | 66 ± 5 |
| | | | | 3 | CO | 67 ± 6 |
| | | | | 6 | воздух + CO | 55 ± 6 |
| 6 | 0.5 | | 800 | 3 | воздух | 74 ± 8 |
| | | | | 3 | CO | 88 ± 7 |
| | | | | 6 | воздух + CO | 91 ± 5 |
| 7 | 0.3 | | 1000 | 3 | CO | 37 ± 2 |

ционным тушением при высоких концентрациях ионов церия. Увеличение температуры отжига на воздухе с 1000 до 1600°C не привело к существенному росту квантового выхода (серия образцов 1 и 2). Наибольший квантовый выход (25 и 23%) в данных сериях экспериментов наблюдается у образцов, полученных при 1200°C. Дальнейшее увеличение температуры ведет к уменьшению квантового выхода до 6.9 – 8.4% при 1600°C, предположительно, вследствие окисления церия. По данным РФА, все образцы серии 1 и 2 имели схожий фазовый состав, основная фаза $Y_3Al_5O_{12}$ с содержанием $Y_4Al_2O_9$ (YAM) 7 – 10%. Как сообщается в литературе, присутствие небольшого количества фаз YAP, YAM, $Al_2O_3$ не влияет на свойства люминофоров [4].

С целью предотвращения окисления ионов церия проводили отжиг в восстановительной атмосфере CO. Лучший квантовый выход 57% был получен в случае отжига образца серии 3 с содержанием церия 0.3% в течение 8 часов. Продолжительность отжига существенно влияет на квантовый выход в данном случае, так при отжиге в течение 3 ч квантовый выход составил всего 38%. Для образцов серий 1, 2 и 4 подобного эффекта не наблюдалось, существенного увеличения квантового выхода за счет применения атмосферы CO и увеличения времени термообработки не происходило.

Методом СВС получены образцы серий 5 – 7, с содержанием церия 1.5, 0.5 и 0.3% соответственно (таблица 1). Образцы серии 5 демонстрируют довольно высокий квантовый выход 55 – 67%, постсинтетическая обработка не оказывает существенного влияния на люминесцентные свойства. Для образцов серии 6 удалось увеличить квантовый выход до 74 – 91% за счет уменьшения концентрации церия. Дополнительный отжиг на воздухе и в восстановительной атмосфере позволяет увеличить квантовый выход на 19-23%. По данным РФА, образцы серии 5 – 7 имеют идентичный состав, содержат около 90% $Y_3Al_5O_{12}$, а также примеси $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$.

В данной работе показаны методики получения $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с высоким квантовым выходом. Метод СВС является предпочтительным, поскольку позволяет увеличить квантовый выход вплоть до 91% при 800°C, в то время как для других методов требуются температуры от 1000°C и выше. Метод экспрессный, не требует сложного оборудования и контроля условий синтеза. Полученные материалы перспективны для создания высокоэффективных светодиодов белого свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## Список литературы

1 Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light- Emitting Diodes (Nobel Lecture) / S. Nakamura // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V.54. – P. 7770 – 7788.
2 Cantarano, A. Garnet-Type Nanophosphors for White LED Lighting / A. Cantarano, A. Ibanez, G. Dantelle // Front. Mater. – 2020. – 7:210.
3 Fledmann, C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R. Ronda, P. Schmidt // Adv. Funct. Mater. – 2003. – V. 13, №. 7. – P.511-516.
4 George, N. C. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor Y3-xCexAl5O12 / N.C. George [et al.] // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 3979–3995.

# THE SYNTHESIS OF THE MATERIALS WITH HIGH LUMINESCENT PROPERTIES BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET

***Fadeeva N.P.*[1], *Saikova S.V.*[1, 2], *Karpov D.V.*[1, 2]**

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russian Federation

[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

yevsevskaya@mail.ru

The development of semiconductor technology has led to significant advances in the field of lighting products, especially white light emitting diodes. LEDs have a higher efficiency than fluorescent, incandescent or halogen lamps, as well as a long service life (up to 50000 hours). LEDs are rapidly replacing traditional light sources in all areas of lighting (automotive, outdoor, indoor, display, etc.). The most popular and effective materials for the manufacture of white LEDs are phosphors based on yttrium aluminum garnet doped with cerium (III) YAG:Ce. Therefore, the synthesis of YAG:Ce materials with high luminescent properties is an actual task [1–3].

The purpose of this work is to select a method for the synthesis of YAG:Ce powders with a high quantum yield, to study the composition and luminescent properties of the obtained products.

Two methods of sample synthesis were used in the work: chemical deposition and the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Precipitation was carried out using 0.25 M solutions of $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, taken in a molar ratio corresponding to the garnet stoichiometry $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. A 6 M ammonia solution was added dropwise to the mixture of solutions with constant stirring at 300 rpm on a magnetic stirrer at a temperature of 40°C. The precipitate was separated by centrifugation, washed to neutral pH and dried at 80°C. The precipitates obtained were annealed in a muffle furnace at 1000–1600°C in air or in a reducing atmosphere (on a bed of carbon).

To implement the SHS method with two-component fuel, high-purity aluminum foil (99.99%), yttrium oxide $Y_2O_3$, $Ce(NO_3)_3$, urea and glycine were used. Yttrium oxide and aluminum dissolved in nitric acid, weighed portions of urea and glycine were placed in an evaporation dish. The required amount of dopant in the form of a 0.5 M $Ce(NO_3)_3$ solution was added. The stoichiometry was calculated based on the general formula $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. The amount of fuel was calculated based on the stoichiometry of combustion reactions; the molar ratio of urea : glycine = 1 : 1. The mixture was heated at 200°C until a viscous gel was formed, and then the temperature was raised to 300°C until the mixture spontaneously ignited. The resulting product was ground in an agate mortar and annealed in a CO atmosphere or in air in a muffle furnace at 800–1000°C.

Four series of samples were obtained by chemical deposition method (table 1). In each series of experiments, the cerium content was reduced; also varied the temperature, duration and atmosphere of heat treatment.

**Table 1 – Synthesis conditions and quantum yield of obtained samples.**

| Sample number | Cerium content, at.% | Synthesis method | Annealing | | | Quantum yield (PLQY), % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | T, °C | Time, h | Atmosphere | |
| 1 | 1.2 | Chemical deposition | 1000 | 3 | air | 18 ± 2 |
| | | | 1050 | 5 | | 20 ± 3 |
| | | | 1200 | 3 | | 25 ± 3 |
| | | | 1400 | 3 | | 13 ± 4 |
| | | | 1600 | 3 | | 7 ± 0.7 |
| 2 | 0.6 | | 1200 | 3 | air | 23 ± 4 |
| | | | 1400 | 3 | | 9 ± 1 |
| | | | 1600 | 3 | | 8 ± 2 |
| 3 | 0.3 | | 1000 | 3 | CO | 26 ± 4 |
| | | | | 3 | air | 29 ± 3 |
| | | | | 3 | CO | 38 ± 6 |
| | | | | 8 | air | 38 ± 2 |
| | | | | 8 | CO | 57 ± 7 |
| 4 | 0.15 | | 1000 | 3 | CO | 44 ± 4 |
| | | | | 8 | air | 29 ± 2 |
| | | | | 8 | CO | 40 ± 3 |
| | | | | 3 | CO | 21 ± 3 |
| 5 | 1.5 | SHS | 800 | 3 | air | 66 ± 5 |
| | | | | 3 | CO | 67 ± 6 |
| | | | | 6 | air + CO | 55 ± 6 |
| 6 | 0.5 | | 800 | 3 | air | 74 ± 8 |
| | | | | 3 | CO | 88 ± 7 |
| | | | | 6 | air + CO | 91 ± 5 |
| 7 | 0.3 | | 1000 | 3 | CO | 37 ± 2 |

It can be seen that a decrease of the cerium content from 1.2 to 0.3% in the case of annealing in air at 1000°C for 3 h leads to an increase of the quantum yield from 18 to 29%. Further decrease in the cerium content to 0.15% does not increase the quantum yield and it remained 29%. This is probably due to concentration quenching at high concentrations of cerium ions. An increase of the annealing temperature in air from 1000 to 1600°C did not lead to a significant increase of the quantum yield (series of samples 1 and 2). The highest quantum yield (25 and 23%) in these series of experiments is observed for samples obtained at 1200°C. A further increase of the temperature leads to a decrease in the quantum yield to 6.9–8.4% at 1600°C, presumably due to the oxidation of cerium. According to XRD data, all samples of series

1 and 2 had a similar phase composition. The main phase was $Y_3Al_5O_{12}$ with a $Y_4Al_2O_9$ (YAM) content of 7–10%. As reported in the literature, the presence of a small amount of YAP, YAM, $Al_2O_3$ phases does not affect the properties of phosphors [4].

To prevent the oxidation of cerium ions, annealing was carried out in a reducing atmosphere of CO. The best quantum yield of 57% was obtained in the case of annealing a sample of series 3 with a cerium content of 0.3% for 8 hours. The duration of annealing has a significant effect on the quantum yield in this case; for example, upon annealing for 3 h, the quantum yield was only 38%. For samples of series 1, 2, and 4, such an effect was not observed. A significant increase in the quantum yield due to the use of a CO atmosphere and an increase in the heat treatment time did not occur.

Samples of series 5–7 were obtained by the SHS method, with a cerium content of 1.5, 0.5, and 0.3%, respectively (Table 1). Samples of series 5 demonstrate a rather high quantum yield of 55–67%, post-synthetic treatment does not significantly affect the luminescent properties. For series 6 samples, it was possible to increase the quantum yield to 74–91% by reducing the cerium concentration. Additional annealing in air and in a reducing atmosphere makes it possible to increase the quantum yield by 19–23%. According to XRD data, samples of series 5–7 have an identical composition, contain about 90% $Y_3Al_5O_{12}$, impurity phases $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$.

In this work, we show methods for obtaining $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ with a high quantum yield. The SHS method is preferred because it allows increasing the quantum yield up to 91% at 800°C, while other methods require temperatures of 1000°C and higher. The method is express, does not require complex equipment and control of synthesis conditions. The obtained materials are promising for the creation of high-efficiency white light-emitting diodes.

The work was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences with using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

## References

1 Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light- Emitting Diodes (Nobel Lecture) / S. Nakamura // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V.54. – P. 7770 – 7788.
2 Cantarano, A. Garnet-Type Nanophosphors for White LED Lighting / A. Cantarano, A. Ibanez, G. Dantelle // Front. Mater. – 2020. – 7:210.
3 Fledmann, C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R. Ronda, P. Schmidt // Adv. Funct. Mater. – 2003. – V. 13, №. 7. – P.511-516.
4 George, N. C. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ / N.C. George [et al.] // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 3979–3995.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.481-486

# ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

***Григорьева Н.А.*[1], *Флейтлих И.Ю.*[1], *Тихонов А.Я.*[2], *Карпова Е.В.*[2]**

[1]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

[2]Институт органической химии им. Н.Н. Ворончова Сибирского отделения, Новосибирск, Россия Российской академии наук

natasha@icct.ru

Основным источником получения индия служат растворы свинцово-цинкового производства. Наиболее эффективными методами извлечения индия из этих растворов являются экстракционные методы. В качестве экстрагента, в основном, используется ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК, HR). Существенным недостатком Д2ЭГФК является необходимость применения на стадии реэкстракции индия концентрированных растворов HCl (4-7 моль/л), что приводит к повышенному содержанию хлорид-иона в цинковом производстве, который значительно ухудшает показатели электролиза цинка.

В настоящей работе приведены данные по экстракции индия ди(2-этилгексил)- фосфорной кислотой в смесях с алифатическими спиртами, и на основании полученных данных выбрана экстракционная система, сочетающая не только эффективную экстракцию, но и эффективную реэкстракцию индия.

Предварительно было изучено влияние некоторых протонодонорных добавок (HA) на экстракцию индия в смеси с Д2ЭГФК. Выяснилось, что экстракция индия изменяется в ряду: октановая кислота > октиловый спирт ≈ 2-этилгексанол. В смесях имеет место образование устойчивых ассоциатов между HR и HA, и, соответственно, ухудшение экстракции индия.

Наибольший научный и практический интерес для извлечения индия представляют смеси Д2ЭГФК с алифатическими спиртами, которые рассмотрены более подробно.

Экстракция индия HR в октиловом спирте может быть описана уравнением 1:

$$In_в^{3+} + (3+s)HR_o \leftrightarrow (InR_3 \cdot sHR)_o + 3H^+_в \quad (1)$$

В октиловом спирте Д2ЭГФК находится полностью в виде мономера. При постоянстве коэффициентов активности в фазах имеем уравнение 2.

$$\log D_{In} = \log K^{II}_{In\text{-}H} + (3+s)\log C_{HR(o)}) - 3\log C_{H+(в)} \quad (2)$$

где $D_{In}$ – коэффициент распределения индия, а $C_{HR(o)}$ и $C_{H+(в)}$ концентрации Д2ЭГФК и протонов в органической и водной фазах, соответственно.

Отсюда следует, что для зависимости $\log D_{In}$ - $f(\log C_{HR(o)})$ тангенс угла наклона должен быть равен 3+s, а для $\log D_{In}$ - $f(\log C_{H+(в)})$ равен – 3. Оказалось, что в первом случае наклон кривой близок к 3 (2,9±0,2), а во втором – к -3 (-2,8 ±0,15). Таким образом, сольватное число (s) оказалось равно нулю, и состав экстрагируемого комплекса индия в октиловом спирте отвечает формуле $InR_3$, в отличие, например, от гептана, где состав экстрагируемого комплекса - $In(HR_2)_3$.

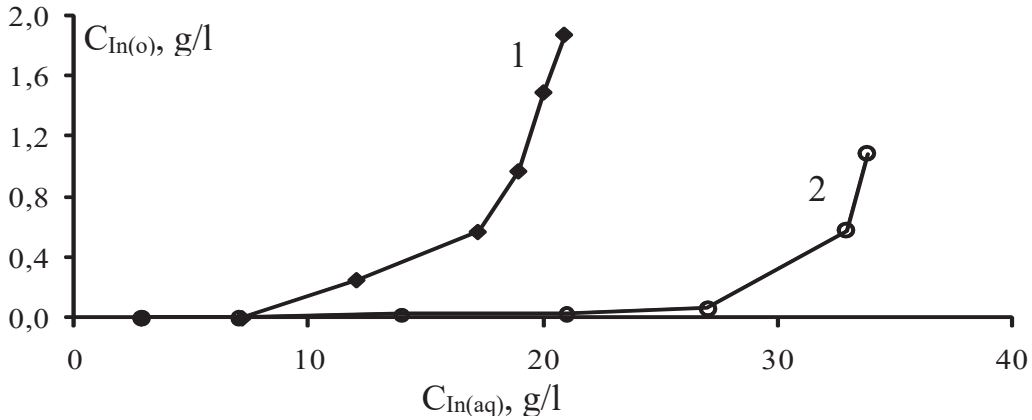



Рисунок 1 – Реэкстракция индия в различных экстракционных системах
Экстрагент - 0,3 моль/л Д2ЭГФК в керосине; $C_{In(o)}$ = 2,9 г/л
Экстрагент - 0,36 моль/л Д2ЭГФК + 0,6 моль/л 2-этилгексанола в керосине; $C_{In(o)}$ = 2,82 г/л.
Водная фаза, реэкстрагент: $H_2SO_4$ = 300 г/л ; NaCl = 50 г/л . O:B ≠ const

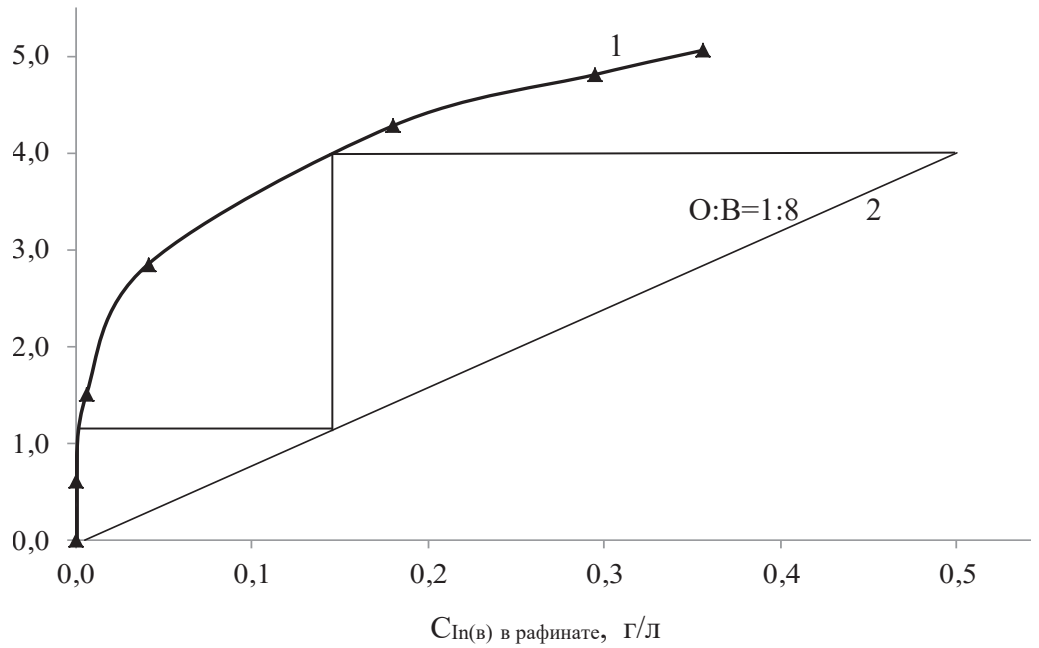



Рисунок 2 – Изотерма экстракции индия
Водная фаза; г/л: 0,75 In; 12,1 Fe(II); 0,1 Fe(III); 80 Zn; 25 $H_2SO_4$
Экстрагент: 0,3М Д2ЭГФК + 0,3 М 2-этилгексанола в нефтяных парафинах.
1 - изотерма экстракции; 2 – рабочая линия

Различие в составах экстрагируемых соединений в «инертном» растворителе и октиловом спирте видно, в частности из ИК-спектров и спектров ЯМР $^{31}P$ органических фаз.

В спектрах ЯМР $^{31}P$ в декане имеются сигналы с химическими сдвигами, равными 1,22-1,44 м.д., принадлежащие атомам фосфора исходной Д2ЭГФК. Сигнал с химическим сдвигом равным -1,83 м.д. принадлежит фосфору в экстрагируемом комплексе $In(HR_2)_3$. Спектры ЯМР $^{31}P$ органических фаз в октиловом спирте существенно отличаются от спектров в декане. В спектрах имеются два сигнала с химическими сдвигами равными 0.05-0.21 м.д. и -6,04 –6.10 м.д. Первый сигнал принадлежит атому фосфора исходной ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты, второй - фосфору в экстрагируемом комплексе $InR_3$.

ИК-спектры органических фаз с Д2ЭГФК в октиловом спирте заметно отличаются от спектров в декане. В спектре самой Д2ЭГФК имеется слабо выраженная полоса при 1232 $см^{-1}$, а также интенсивные полосы при 1025, 1044 и 1052 $см^{-1}$, которую можно отнести к симметричным $\upsilon_s$(POO) колебаниям POO-группы. В индиевых экстрактах появляется полоса при 1652 $см^{-1}$, а полоса при 1232 $см^{-1}$ практически исчезает.

На рисунке 1 приведены изотермы реэкстракции индия, и показано, что реэкстракция индия раствором серной кислоты в присутствии хлорида натрия в смесях HR с изооктиловым спиртом (2-этилгексанолом) (кривая 2) проходит намного эффективнее, чем при использовании одной Д2ЭГФК (кривая 1).

На рисунке 2 приведена изотерма экстракции индия из производственных растворов. Видно, что для достижения остаточного содержания индия в рафинатах 5 мг/л при исходном его содержании в растворе 500 мг/л достаточно 2-3 практических ступени экстракции при O:B = 1:8.

Следует также отметить, что содержание алифатического спирта в экстрагенте (0,3-0,6 моль/л) существенно меньше, чем монокарбоновых кислот (2,3-2,5 моль/л), предложенных в качестве добавки ранее и используемых в действующей технологии.

Полученные данные позволили разработать экстракционную технологическую схему по извлечению индия из растворов цинкового производства смесями Д2ЭГФК с изооктиловым спиртом (2-этилгексанолом).

# INDIUM EXTRACTION FROM SULFATE SOLUTIONS. FROM THEORY TO PRACTICE

*Grigorieva N.A.*[1], *Fleitlikh I.Yu.*[1], *Tikhonov A.Ya.*[2], *Karpova E.V.*[2]
[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»; Krasnoyarsk, Russia
[2] N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
natasha@icct.ru

The main source for the production of indium is from the lead-zinc industry. The most efficient methods for indium recovery from these solutions are extraction methods. Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid is mainly used as an extractant (D2EHPA, HR). However, the most significant disadvantage of using D2EHPA is the need to use concentrated HCl solutions (4–7 mol/L) to strip indium from the loaded D2EHPA, which leads to a high content of chloride ion in zinc production. The latter has a significant negative effect on the efficiency of zinc electrolysis.

In this work, we present data on the extraction of indium with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in mixtures with aliphatic alcohols, and, based on the data obtained, an extraction system was selected that combines not only efficient extraction, but also efficient indium stripping.

The effect of some proton donor additives (NA) on the extraction of indium in a mixture with D2EHPA was studied preliminarily. It has been established that the indium extraction changes in the series: octanoic acid > octyl alcohol ≈ 2-ethylhexanol. The formation of stable associates between HR and HA takes place in mixtures, and, accordingly, the decrease in the indium extraction efficiency.

Mixtures of D2EHPA with aliphatic alcohols are of the greatest scientific and practical interest for the indium extraction, which are considered in more detail.

In the presence of octyl alcohol, indium extraction by HR can be described Equation (1).

$$In_{aq}^{3+} + (3+s)HR_o \leftrightarrow (InR_3 \cdot sHR)_o + 3H^+_{aq} \quad (1)$$

In octyl alcohol, D2EHPA is completely in the form of a monomer. If the activity coefficients in the phases are constant, we have equation 2.

$$\log D_{In} = \log K^{II}_{In\text{-}H} + (3+s)\log C_{HR(o)}) - -3\log C_{H+(aq)} \quad (2)$$

where $D_{In}$ is the distribution coefficient of indium, $C_{HR(o)}$ and $C_{H+(aq)}$ - is the concentration of D2EHPA and protons in the organic and aqueous phases, respectively.

According to equation (2), the values of the slope of the $\log D_{In} = f(\log C_{HR(org)})$ and $\log DIn = f(\log C_{H+(aq)})$ dependencies should be equal to 3+s and -3 respectively. It turned out that in the first case the slope of the curve is close to 3 (2.9 ± 0.2), and in the second - to -3 (-2.8 ± 0.15). The latter suggests that the solvation number (s) is equal to zero and the extracted indium species in the D2EHPA and octyl alcohol mixture in excess extractant is $InR_3$. In contrast, in the D2EHPA with heptane and octanoic acid extractant systems, the composition of the extracted species is $In(HR_2)_3$.

The difference in the compositions of the extractable compounds in the “inert” solvent and octyl alcohol can be seen, in

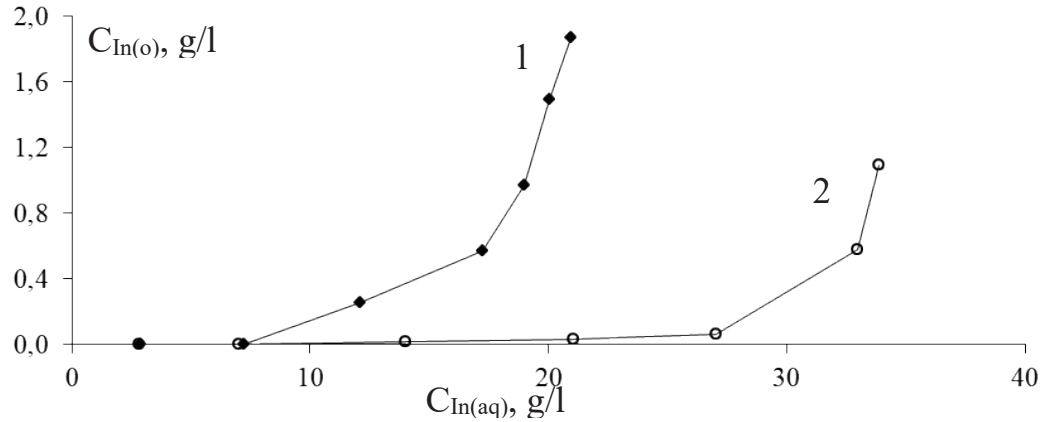



Figure 1 – Indium stripping in different extraction systems
1. Extractant – 0.3 mol/L D2EHPA in kerosene, $C_{In(o)}$ = 2.9 g/L
2 – 0.36 mol/L D2EHPA + 0.6 mol/L 2-ethylhexanol in kerosene, $C_{In(o)}$ = 2.82 g/L Aqueous phase, re-extractant: $C_{H2SO4}$ = 300 g/L, $C_{NaCl}$ = 50 g/L, O:A ≠ const

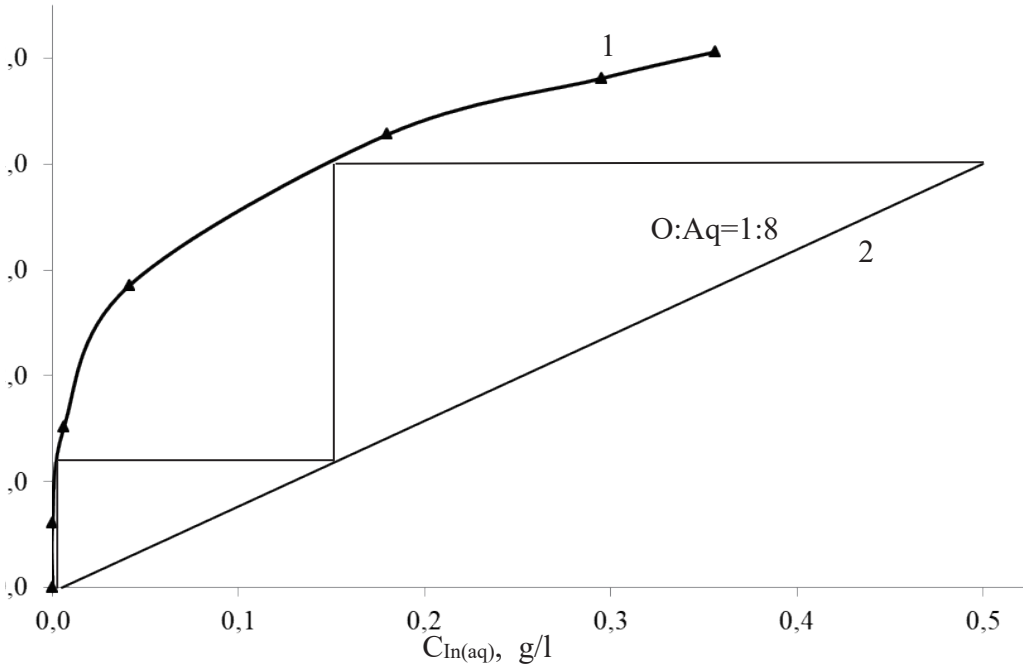



Figure 2 – Indium extraction isotherm
Aqueous phase; g/l: 0.75 In; 12.1 Fe(II); 0.1 Fe(III); 80 Zn; 25 $H_2SO_4$
Extractant: 0.3M D2EHPA + 0.3M 2-ethylhexanol in petroleum paraffins
1 - extraction isotherm; 2 - operating line

particular, from the IR and $31^P$ signal NMR spectra of the organic phases.

In the $31^P$ NMR spectra in decane, there are signals with chemical shifts equal to 1.22–1.44 ppm, which belong to the phosphorus atoms of the initial D2EHPA. The chemical shifts at -1.83 ppm are assigned to the phosphorus atom in the extracted species $In(HR_2)_3$

The $^{31}P$ NMR spectra of the organic phases in octyl alcohol substantially differ from those in decane. There are in the the spectra of the decane diluted organic phases have two $^{31}P$ signals with chemical shifts in the ranges 0.05 to 0.21 ppm and –6.04 to –6.10 ppm, which can be assigned to the phosphorus atoms of D2EHPA and the extracted $InR_3$ species respectively.

The IR spectra of the organic phases in octyl alcohol differ significantly from those in decane. The spectrum of D2EHPA has a weak band at 1232 $cm^{-1}$ and intense bands at 1025, 1044 and 1052 $cm^{-1}$ which can be attributed to the symmetric vibrations of the POO group. In the spectra of indium extracts, a band at 1652 $cm^{-1}$ appears, while the band at 1232 $cm^{-1}$ almost disappears.

Indium stripping isotherms show (Figure 1) that the stripping of indium from the HR and octyl alcohol mixture with a solution of sulfuric acid in the presence of sodium chloride (curve 2) is much more efficient than that from D2EHPA alone (curve 1).

Figure 2 shows the isotherm of indium extraction from industrial solutions. It can be seen that in order to achieve a residual content of indium in raffinates of 5 mg/l at its initial content in a solution of 500 mg/l, 2-3 practical extraction steps are sufficient at O:Aq = 1:8.

It should also be noted that the concentration of aliphatic alcohol in a mixture with D2EHPA is 0.3–0.6 mol/L, while a significantly higher concentration of monocarboxylic acids (2.3–2.5 mol/L) is required to ensure the efficient stripping in this system.

Based on the data obtained, a flowsheet for solvent extraction of indium with the mixtures of D2EHPA and octyl alcohol (2-ethylhexanol) from zinc-containing solutions, in particular, from process liquors in zinc production can be developed.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.487-496

# ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИХРЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОБЕЗМЕЖИВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

***Воинков Р.С., Тимофеев К.Л., Ивонин В.П., Субботина И.Л., Ряпосова В.В.***
АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия
R.voinkov@elem.ru

Удаление меди из сернокислых растворов медного отделения цеха по производству медного купороса и никеля сернокислого в АО «Уралэлектромедь» происходит на участке обезмеживания посредством электроэкстракции в сульфатном электролите. В процессе электроэкстракции на катоде восстанавливается медь, а на аноде протекает реакция разряда анионов серной кислоты и гидроксильных ионов с выделением кислорода. Выделившийся кислород в первые моменты работы анода окисляет свинец и покрывает его поверхность окисной пленкой, препятствующей дальнейшей коррозии металла. Катионы водорода накапливаются в растворе и вместе с высвобождающимися сульфат-анионами образуют серную кислоту. Эти процессы выражаются суммарной реакцией (1):

$$CuSO_4 + H_2O = Cu + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \quad (1)$$

Обезмеживание проводят в две стадии с постепенным снижением содержания меди до 1 г/дм$^3$ в электролизных ваннах ящичного типа, в которые загружают катоды и аноды, с межэлектродным расстоянием 200 мм. В качестве первых используют катодную основу (листы медные) цеха электролиза меди, вторых – свинцово-оловянно-кальциевые аноды.

Классический способ обезмеживания имеет ряд недостатков:

- формирование дендритного осадка при низких концентрациях меди, что приводит к коротким замыканиям и образованию порошка меди в электролите, оседающего на дно ванн;
- невысокие показатели выхода по току (<70% на I стадии; <55% на II стадии);
- риск выделения ядовитого газа арсина на II стадии вследствие малых скоростей циркуляции и высокой концентрации мышьяка (20-30 г/дм$^3$) при низком содержании меди.

Данных недостатков лишена разработанная и запатентованная компанией «Emew Corporation» (г. Ванкувер, Канада) уникальная технология «вихревого электролиза» меди, при которой электролит прокачивается между катодом и анодом под определенным давлением в кольцевой цилиндрической ячейке [1]. Одним из несомненных преимуществ таких электролизёров является повышение массопереноса, т.к. вихревой поток значительно улучшает перенос меди по оси в кольцевых электрохимических ячейках в силу более медленного образования диффузионного слоя [2]. Благодаря этому происходит увеличение удельной производительности, повышается селективность и извлекаемость ионов металла из растворов с низкими концентрациями меди.

Целью данной работы являлась оценка возможности применения технологии вихревого электролиза для обезмеживания растворов производства медного купороса с использованием пилотной установки.

**Основные задачи:**

1. Определить оптимальные режимные параметры ведения процесса (концентрация меди, плотность тока, скорость циркуляции) для получения компактного катодного осадка;

2. Провести предварительную экономическую оценку целесообразности внедрения технологии в существующее производство медного купороса.

3. Оценить срок эксплуатации (износостойкость) анода при непрерывной работе.

В рамках данной работы было проведено несколько этапов испытаний пилотной установки вихревого электролиза, представленной на рис. 1.

Катод (площадью 0,25 м$^2$, диаметром 159 мм, высотой 500 мм) был изготовлен из нержавеющей стали марки SUS316L (рисунок 2а). Он представлял собой две пластины, кромки которой с одной стороны были соединены сварным швом, а с другой образовывали нахлест около 30 мм при установке в электролитическую ячейку. Анод представлял собой стержень диаметром 57 мм из титана с иридиево-танталовым покрытием $Ti/IrO_2{\times}Ta_2O_5$ (рисунок 2б). Расстояние от катода до анода составляло 51 мм.

Для экспериментов использовали промышленные растворы с I и II стадий обезмеживания. Объём растворов в установке составлял 100-110 дм$^3$. Скорость циркуляции поддерживали на уровне 116 дм$^3$/мин (97% от максимальной). После окончания процесса установку промывали двумя порциями (по 100 дм$^3$) конденсата.

На первом этапе испытаний были определены оптимальные режимные па-

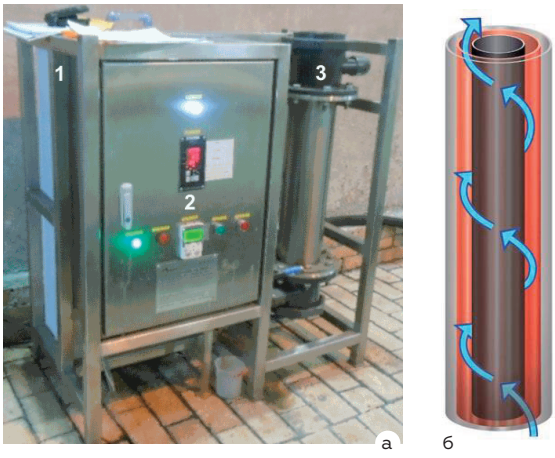



Рисунок 1 – Установка вихревого электролиза:
а – общий вид (1 – резервуар для электролита, V = 100 дм$^3$; 2 – электролизная ячейка;
3 – шкаф управления), б – направление потока электролита в электролизной ячейке

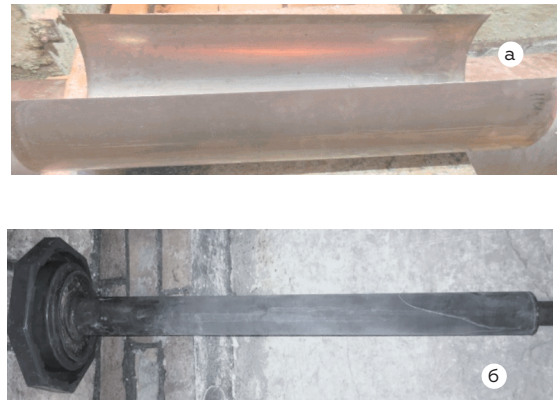



Рисунок 2 – Электроды установки вихревого электролиза: а – катод; б – анод

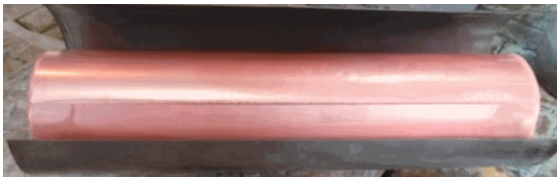


Рисунок 3 – Вид катодного осадка с установки вихревого электролиза

раметры процесса для получения компактного катодного осадка: 400 А/м$^2$ – для I стадии, 200 А/м$^2$ – для II стадии обезмеживания при снижении меди от исходных концентраций до 0,5-1 г/дм$^3$. Были получены осадки с содержанием меди от 99,97% до 99,99%, легко снимающиеся с катода (рисунок 3). Выход меди по току составил 96,4–98,7%. За счёт высоких показателей выхода меди по току (от 1,6 до 1,9 раз выше, чем для существующей технологии в АО «Уралэлектромедь») при внедрении технологии вихревого электролиза в купоросном цехе можно ожидать снижение удельного расхода электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке на 10-20% (таблица 1).

В связи с наличием фтора в растворах обезмеживания, который по данным производителя может в разы сократить срок эксплуатации анода до нескольких месяцев даже при содержании 1-5 мг/дм$^3$, был начат второй этап исследований, направленный на оценку стойкости анода при непрерывном ведении процесса электролиза.

**Таблица 1 – Сравнение основных показателей обезмеживания растворов по существующей технологии и технологии вихревого электролиза**

| Наименование показателя | По существующей технологии обезмеживания | По технологии вихревого электролиза |
|---|---|---|
| I стадия обезмеживания | | |
| Катодная плотность тока, А/м$^2$ | 139 | 400 |
| Производительность по меди, т/сут. | 0,975 | |
| Выход меди по току, % | 60,0 | 98,7 |
| Удельный расход электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке, кВт/т | 3344 | 2967 |
| Содержание в катодном осадке, %: | | |
| - меди | 93,94 | 99,95 |
| - мышьяка | 0,212 | 0,016 |
| - никеля | 3,750 | 0,010 |
| II стадия обезмеживания | | |
| Катодная плотность тока, А/м$^2$ | 65 | 200 |
| Производительность по меди, т/сут. | 0,437 | |
| Выход по току меди, % | 51,0 | 96,4 |
| Удельный расход электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке, кВт/т | 2879 | 2210 |
| Содержание в катодном осадке, %: | | |
| - меди | 81,36 | 99,80 |
| - мышьяка | 3,750 | 0,100 |
| - никеля | 1,850 | 0,034 |

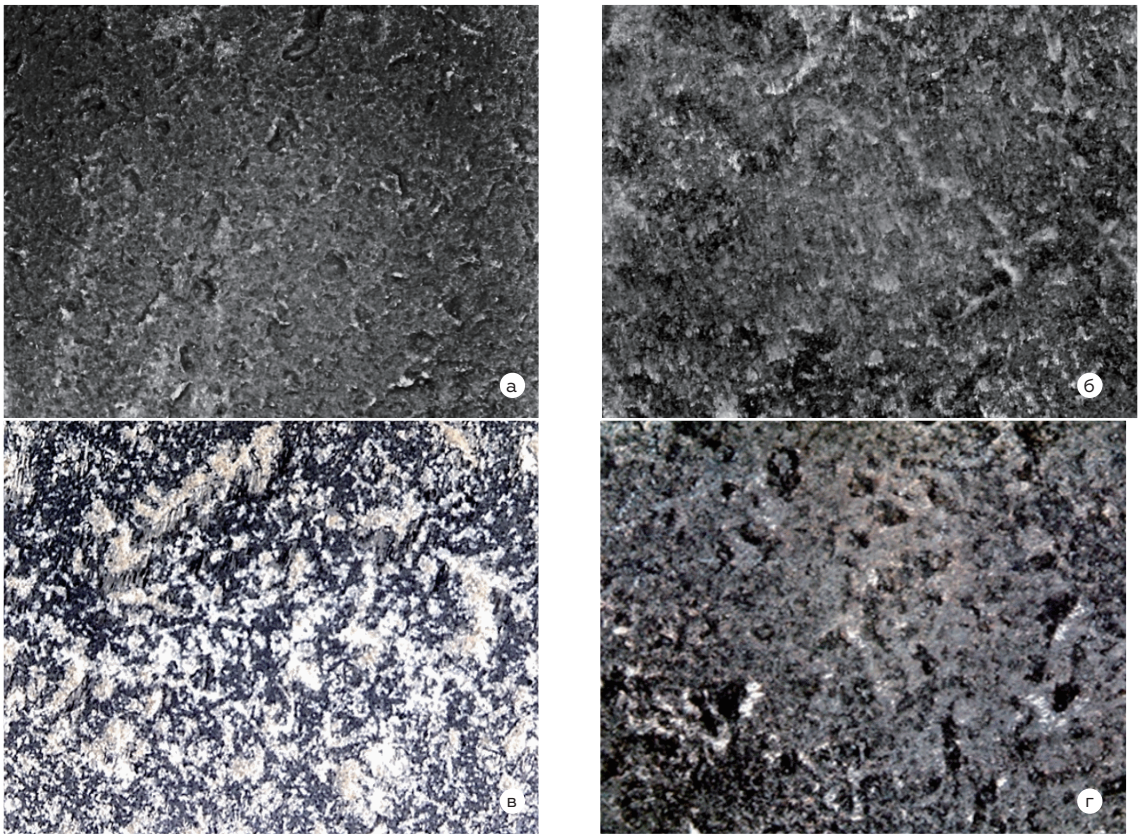



Рисунок 4 – Изображение поверхности анода установки вихревого электролиза (×34):
а – не использованного в испытаниях (нового); б – после 24 суток непрерывной эксплуатации; в – после 51 суток непрерывной эксплуатации; г – после 147 суток непрерывной эксплуатации

В процессе обезмеживания концентрация меди в растворе, циркулирующем в электролизной ячейке, изменялась от 4 до 0,5 г/дм$^3$, температура раствора находилась в пределах 54-57 °С. Согласно анализа содержание в электролите хлорид-ионов составляло 0,120-0,209 г/дм$^3$, фторид-ионов – 0,08-0,36 г/дм$^3$, взвешенных веществ – <0,2 г/дм$^3$.

Изображение поверхности исходного анода, полученное на оптическом микроскопе, представлено на рисунке 4а. При общем времени непрерывной эксплуатации установки вихревого электролиза 566 ч (23,6 суток) изменения веса анода и катода не выявлено; на аноде визуальных следов коррозии не обнаружено, а его поверхность обладала зернистой структурой (рисунок 4б). При исследовании полотна анода спустя 1224 ч (51 сутки) его использования отмечено наличие в нем «заработок» солевых отложений (рисунок 4в). Через 3528 ч (147 суток) эксплуатации значительного наличия последних не выявлено, однако в некоторой степени увеличилась «зернистость» поверхности анода (рисунок 4г).

Спустя 4728 ч (197 суток) непрерывной эксплуатации анода изменений в параметрах работы установки вихревого электролиза и изменения качества осадка зафиксировано не было. Продолже-

**Таблица 2 – Сравнение затрат на реализацию различных вариантов модернизации участка обезмеживания**

| Наименование затрат | Ед. изм. | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Капитальные затраты, без НДС | млн. руб. | 641,0 | 669,0 | 599,6 | 610,5 |
| Себестоимость производства (без амортизации): - медного купорос - никель сернокислый | руб./т | **9 788** **45 810** | 9 934 47 829 | 10 139 50 856 | 10 230 50 856 |

ние испытаний в рамках второго этапа планируется в течение 1 года непрерывной эксплуатации анода.

Предварительная экономическая оценка целесообразности внедрения технологии вихревого электролиза для обезмеживания сульфатных растворов (вариант 1) в сравнении с альтернативными вариантами модернизации участка обезмеживания (вариант 2 – организация участка заготовки основ; вариант 3 – замена медных основ на анодные остатки цеха электролиза меди; вариант 4 – замена медных основ на титановые матрицы), подтвердила рентабельность проекта.

Согласно расчетным данным, представленным в таблице 2, капитальные затраты на реализацию всех рассматриваемых вариантов сопоставимы. При внедрении технологии вихревого электролиза ожидается сокращение себестоимости производства продукции в купоросном цехе, в первую очередь, за счет сокращения затрат на электроэнергию.

Ключевые показатели эффективности внедрения вихревого электролиза: чистая приведенная стоимость NPV = 1105 млн. руб.; внутренняя норма доходности IRR = 52,4%; срок окупаемости – 5,9 лет.

## Выводы

1. Технология вихревого электролиза может быть использована как экологически более безопасная альтернатива классическому способу обезмеживания в производстве медного купороса и никеля сернокислого АО «Уралэлектромедь».

2. В ходе проведённых испытаний определены оптимальные режимы ведения процесса вихревого электролиза при обезмеживании растворов с исходной концентрацией меди до 0,5-1 г/дм$^3$ в производстве медного купороса с получением компактного катодного осадка с содержанием меди 99,80-99,95 % при выходе меди по току 96,4-98,7%.

3. Внедрение технологии вихревого электролиза в отделении обезмеживания является рентабельным согласно предварительным технико-экономическим расчетам в случае подтверждения стойкости анода в течение длительного периода (не менее 1 года).

## Список литературы

1 «Вихревой электролиз. Как это работает?»: [Электронный ресурс]. URL: https://dprom.online/unsolution/vihrevoj-elektroliz/. (Дата обращения: 31.05.2023).

2 Emew Smart System: [Электронный ресурс]. URL: https://emew.com/ru/emew-system/. (Дата обращения: 31.05.2023).

# IMPLEMENTING OF CYCLONE ELECTROLYSIS TECHNOLOGY FOR COPPER RECOVERY FROM SULFATE SOLUTIONS

*Voinkov R.S., Timofeev K.L., Ivonin V.P., Subbotina I.L., Ryaposova V.V.*
JSC «Uralelektromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia
R.voinkov@elem.ru

Copper removal from sulfuric acid solutions formed at copper sulfate and nickel sulfate production of JSC "Uralelektromed" takes place in the decoppering department by means of electroextraction in sulfate electrolyte. In the course of electroextraction, copper is reduced at the cathode, and the reaction of discharge of sulfuric acid and hydroxyl anions discharge takes place at the anode with simultaneous release of oxygen. The latter oxidizes lead at the very beginning of anode operation and covers its surface with an oxide film, preventing further metal corrosion. Hydrogen cations accumulate in the solution and, together with the released sulfate anions, form sulfuric acid. These processes can be represented as the overall reaction (1):

$$CuSO_4 + H_2O = Cu + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \qquad (1)$$

Decoppering is carried out in two stages with a gradual reduction of copper content to 1 g/dm$^3$ in box-type electrolysis cells, in which cathodes and anodes are placed (with the electrode spacing of 200 mm). The cathodes are copper starting sheets from the copper electrolysis shop, and the anodes are lead-tin-calcium anodes.

The traditional method of decoppering has a number of disadvantages, such as:

- formation of dendritic deposits at low copper concentrations, which leads to short circuits and to the obtaining of copper powder in electrolyte precipitating to the electrolysis cell bottom;
- low indicators of current yield (max. 70% at the 1$^{st}$ stage and max. 55% at the 2$^{nd}$ stage);
- risk of toxic arsenic hydride release at the 2nd stage due to low circulation speed and high arsenic concentration (from 20 to 30 g/dm$^3$) at low copper content.

A unique advanced process of cyclone electrowinning of copper developed and patented by EMEW Corporation (Vancouver, Canada) is free from such disadvantages. During this process, the electrolyte is pumped between the cathode and the anode under a certain pressure in an annular cylindrical cell [1]. One of the undoubted advantages of such cells is the increase of mass transfer as the swirl flow significantly improves the copper axial transfer in annular electrochemical cells due to slower formation of diffusion layer [2]. This results in increased specific throughput, higher selectivity and higher metal ion extractability from solutions with lower concentrations.

The aim of this work was to evaluate the applicability of cyclone electrowinning process for removal of copper from copper sulfate production solutions using a pilot plant.

Main objectives:

1. To determine the optimum operating parameters of the process to produce compact cathode sludge (copper concentration, current density, circulation speed);

2. To perform a preliminary feasibility study of the process implementation in existing copper sulfate production;

3. To estimate the lifetime (durability) of the anode in continuous operation.

Several stages of tests were carried out in the pilot cyclone electrowinning unit, which is shown in Figure 1.

The cathode (area – 0.25 $m^2$, diameter – 159 mm, height – 500 mm) was made of stainless steel SUS316L (Figure 2a). It consisted of two plates, the edges of which were joined by a weld on the one side, and on the other side they formed an overlap of ~30 mm when installed into the electrolytic cell. The anode was a 57-mm-diameter rod made of titanium with an iridium-tantalum coating $Ti/IrO_2 \times Ta_2O_5$ (Figure 2b). The distance between the cathode and the anode was 51 mm.

Industrial solutions from the 1st and 2nd stages of decoppering were used for the tests. The volume of solution in the electrolyte tank was 100-110 $dm^3$. The circulation rate was maintained at about 116 $dm^3$/min (97% of the maximum). At the end of the process, the unit was flushed with two 100 $dm^3$ portions of condensate.

At the first stage of testing, the optimum operating parameters of the process for obtaining a compact cathode deposit were determined at 400 A/$m^2$ and 200 A/$m^2$ for the 1st and 2nd stages of decoppering respectively with a decrease in copper content to 0.5-1 g/$dm^3$. Precipitates with copper content from 99.97% to 99.99%, which are easily separated from the cathode, were obtained (Figure 3). The current yield of copper during electrolysis was 96.4-98.7%. Due to the high values of this indicator (1.6-1.9 times higher than that of JSC «Uralelektromed» existing process), after implementation of the cyclone electrowinning process in the copper sulfate plant, specific power consumption per 1 ton of copper in the cathode precipitate can be expected to decrease by 10-20% (Table 1).

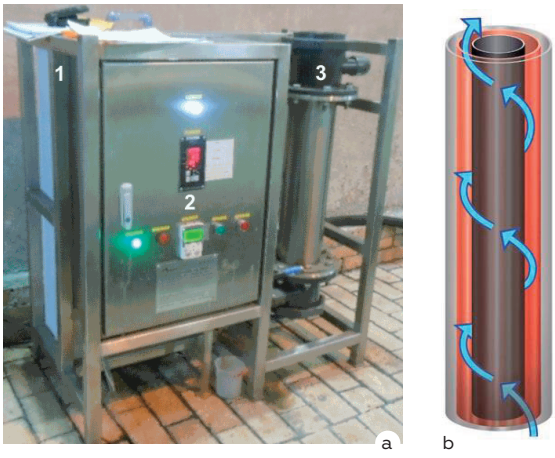



Figure 1 – Cyclone electrowinning unit:
a – general view (1 – electrolyte tank, V = 100 $dm^3$; 2 – electrolytic cell; 3 – control
b – direction of electrolyte flow in the electrolytic cell

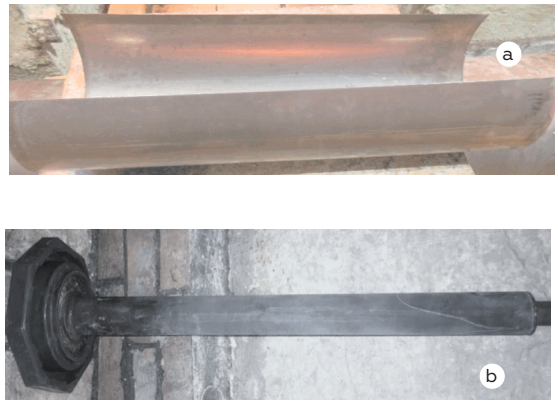



Figure 2 – Electrodes of the cyclone electrowinning unit: a – cathode; b – anode

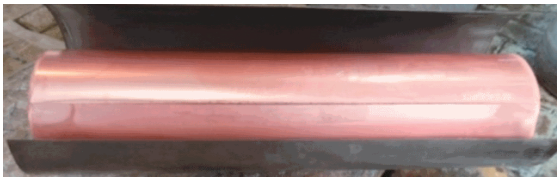


Figure 3 – Cathode sludge at the cyclone electrowinning unit

Due to the presence of fluorine in the solutions of the decoppering department, which, according to the manufacturer, can reduce the lifetime of an anode to several months, even at a content of 1-5 mg/dm$^3$, the second stage of the tests was initiated to assess durability of an anode in the continuous conduct of electrolytic process.

During the process of copper removal, the concentration of the latter in the solution circulating in the electrolysis cell changed from 4 to 0.5 g/dm$^3$, the temperature of the solution was in the range of 54-57 °C. According to the analysis, the concentration of chloride ions in the electrolyte ranged from 0.120 to 0.209 g/dm$^3$, while the concentration of fluoride ions varied from 0.08 to 0.36 g/dm$^3$. The content of suspended material (TSC) did not exceed 0.2 g/dm$^3$.

The image of the surface of the original anode obtained with an optical microscope is shown in Figure 4a. With a total time of continuous operation of the cyclone electrolysis unit of 566 hours (23.6 days), no change in the weight of the anode and

**Table 1 – Key copper removal indicators of the cyclone electrowinning process compared to the existing process**

| Indicator name | Existing copper removal process | Cyclone electrowinning process |
|---|---|---|
| 1st stage of copper removal | | |
| Cathode current density, A/m$^2$ | 139 | 400 |
| Copper throughput, t/day | 0.975 | |
| Current yield of copper, % | 60.0 | 98.7 |
| Specific power consumption per 1 ton of copper in cathode sludge, kW/t | 3344 | 2967 |
| Content in cathode sludge, %: | | |
| - copper | 93.94 | 99.95 |
| - arsenic | 0.212 | 0.016 |
| - nickel | 3.750 | 0.010 |
| 2nd stage of copper removal | | |
| Cathode current density, A/m$^2$ | 65 | 200 |
| Copper throughput, t/day | 0.437 | |
| Current yield of copper, % | 51.0 | 96.4 |
| Specific power consumption per 1 ton of copper in cathode sludge, kW/t | 2879 | 2210 |
| Content in cathode sludge, %: | | |
| - copper | 81.36 | 99.80 |
| - arsenic | 3.750 | 0.100 |
| - nickel | 1.850 | 0.034 |

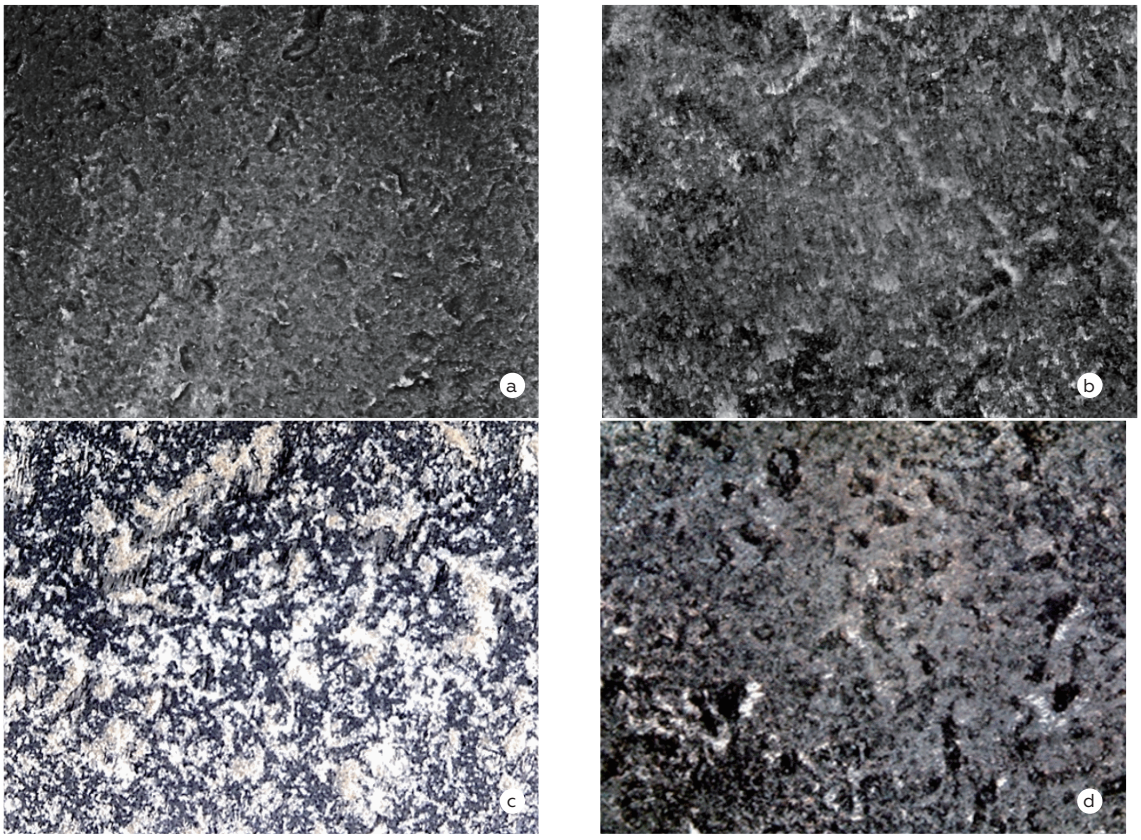



Figure 4 – Image of the anode surface of the cyclone electrolysis unit (×34):
a – not tested (new); b – after 24 days of continuous operation; c – after 51 day of continuous operation; d – after 147 days of continuous operation

cathode was detected. In addition, no visual traces of corrosion were found on the anode, and its surface had a granular structure (Figure 4b). When examining the anode sheet after 1,224 hours (51 days) of its use, the presence of salt deposits in it was noted (Figure 4c). Through 3,528 hours (147 days) of operation, no significant presence of the latter was revealed, however, the «granularity» of the anode surface increased to some extent (Figure 4d).

No changes in the operating parameters of the cyclone electrolysis unit or in the quality of copper deposit were recorded after 4,728 h (197 days) of continuous operation of the anode. Further studies within the framework of the second stage of testing will be carried out until the continuous operation of the anode reaches 1 year.

Preliminary feasibility study of implementation of the cyclone electrowinning technology in JSC «Uralelektromed» (option No.1) in comparison with alternative options of modernization of the decoppering department (option No.2 – organization of copper starting sheets preparation area; option No.3 – replacement of starting sheets with anode residues from the copper electrolysis shop; option No.4 – replacement of starting sheets with titanium matrixes) confirmed the cost-effectiveness

**Table 2 – Comparison of costs for the implementation of various options of the decoppering department modernization**

| Costs | Unit | Option No.1 | Option No.2 | Option No.3 | Option No.4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Capital costs, excluding VAT | million rubles | 641.0 | 669.0 | 599.6 | 610.5 |
| Production costs (excluding depreciation):<br>- copper sulfate<br>- nickel sulfate | rubles/t | 9,788<br>45,810 | 9,934<br>47,829 | 10,139<br>50,856 | 10,230<br>50,856 |

of the project.According to calculations, presented in Table 2, the capital costs of all the options under consideration are relatively similar. However, it is expected that the implementation of the cyclone electrolysis technology will reduce the cost of production in the copper sulfate shop, mainly due to a reduction of specific electricity costs.

Key performance indicators of cyclone electrolysis implementation: net present value NPV = 1,105 million rubles; internal rate of return IRR = 52.4%; payback period – 5.9 years.

## Conclusions:

1. The cyclone electrolysis technology is an environmentally safer alternative to the traditional method of copper removal in the course of copper and nickel sulfate production at JSC «Uralelektromed».

2. Optimal modes of conducting cyclone electrolysis during the processing of solutions with initial concentrations of copper up to 0.5-1 g/dm$^3$ allowing to obtain a compact cathode deposit with a copper content of 99.80-99.95% and with a current yield of copper of 96.4-98.7% were determined.

3. According to preliminary feasibility study, the technology implementation in the decoppering department is cost-effective in case the anode remains stable for a long period (not less than 12 months).

## References


1 «Cyclone electrowinning. How does it work?»: [Electronic resource]. URL: https://dprom.online/unsolution/vihrevoj-elektroliz/. (Accessed on: 31.05.2023).

2 Emew Smart System: [Electronic resource]. URL: https://emew.com/ru/emew-system/. (Accessed on:: 31.05.2023).

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.497-500

# СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТЕНГЕРИТА-(Y) С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИССЛЕДОВАНИЕМ ЕГО СВОЙСТВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

***Киршнева Е.А.***[1]***, Сайкова С.В.***[1,2]***, Куклин А.В.***[3]
[1] Сибирский федеральный университет, РФ, Красноярск
[2] Институт химии и химической технологии СО РАН, РФ, Красноярск
[3] Упсальский университет, Швеция, Уппсала
eakirshneva@gmail.com

Синтетический тенгерит-Y с формулой $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2–3H_2O$ является представителем карбонатов редкоземельных элементов. Данный материал имеет орторомбическую кристаллическую решетку и относится к пространственной группе Bb21m [1]. Атомы иттрия в девятерной координации с карбонатными группами образуют гофрированные слои. Связь слоев между собой также обеспечивается за счет карбонатных групп. Благодаря особенностям структуры тенгерит-(Y) является перспективным прекурсором для синтеза как объемных, так и двухмерных люминесцентных материалов, путем допирования редкоземельными элементами.

Целью работы является получение порошков карбоната иттрия с применением методов анионообменного осаждения и гидротермального синтеза. А также исследование полученного продукта теоретическими и физико-химическими методами.

Процесс анионообменного осаждения осуществлялся с применением анионитов АВ-17-8 и АН-31. АВ-17-8 представляет собой сильноосновный гелевый анионит, сополимер стирола и дивинилбензола с четвертичными триметиламмониевыми функциональными группами. Слабоосновный анионит АН-31 так же имеет гелевую структуру и является сополимером стирола и дивинилбензола, однако в качестве функциональных групп содержит вторичные и третичные аминогруппы. Перед проведением синтеза все аниониты были переведены в карбонатную форму, по методике, подробно описанной в работе [2].

Процесс синтеза включает в себя две

**Таблица 1 – Условия проведения синтеза карбоната иттрия**

| № образца | Тип анионита, применяемого на стадии анионообменного осаждения | Время гидротермальной обработки, ч | Фазовый состав продуктов синтеза |
|---|---|---|---|
| 1 | АН-31 | 24 | $Y_2(OH)_5(NO_3)xnH_2O$ |
| 2 | | 20 | |
| 3 | | 16 | |
| 4 | АВ-17-8 | 16 | $Y_2(CO_3)_3x2H_2O$ |

стадии: анионообменное осаждение гидроксокарбонатов иттрия и гидротермальную обработку продуктов осаждения.

Для проведения анионообменного осаждения 0.25М раствор нитрата иттрия приводили в контакт с навеской анионита. Процесс осаждения вели в течение 1 ч при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой. Полученный продукт осаждения вместе с контактным раствором отделяли от анионита с помощью сита, и помещали в тефлоновый вкладыш автоклава. Гидротермальную обработку проводили в течение различного времени (16-24 ч) при температуре 120 °С (табл.1).

Для определения фазового состава продукты синтеза были исследованы при помощи рентгенофазового анализа (рис. 1-2). Исходя из полученных данных образцы, полученные с применением слабоосновного анионита АН-31 кристаллизуются в гидроксонитрат иттрия, независимо от времени гидротермальной обработки. Это вероятно связано с неполным осаждением нитрата иттрия на стадии анионообменного осаждения. Тем не менее все образцы хорошо кристаллизованы, что позволяет сделать вывод о возможности проведения гидротермальной обработки в течение 16 ч.

Применение сильноосновного анионита на стадии анионообменного осаждения обеспечивает получение чистой фазы $Y_2(CO_3)_3x2H_2O$, после гидротермальной обработки в течение 16 ч (рис. 2а). Кроме того, состав полученного в ходе синтеза образца 4 был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2б). Широкая линия поглощения в области 3428 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН-групп. Полосы при 1406-1521 и 844-1083 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям $CO_3$-групп. Слабовыраженная полоса поглощения 667 $см^{-1}$ характерна для колебания Y-O.

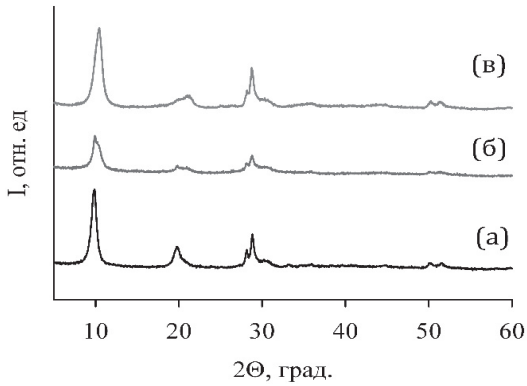



Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов, полученных анионообменным осаждением с применением анионита АН-31 после гидротермальной обработки в течение: а – 24 ч, б – 20 ч, в – 16 ч. Все пики соответствуют фазе $Y_2(OH)_5(NO_3)xnH_2O$

Теоретическое исследование синтетического карбоната иттрия проводилось с помощью программного пакета VASP, в основе алгоритмов которого лежит теория функционала плотности. Для объемного материала была оптимизирована структура, а также рассчитаны электронные и оптические свойства.

Оптимизация структуры не приводит к значительным изменениям параметров решетки. Расчет зонной структуры материала проводился с применением функционала GGA-PBE. Исходя из полученных данных ширина запрещенной зоны карбоната иттрия составляет 5,51 эВ, что демонстрирует его изоляционные свойства. Также были рассчитаны оптические свойства карбоната иттрия. Исследуемый материал прозрачен в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне, а максимумом поглощения

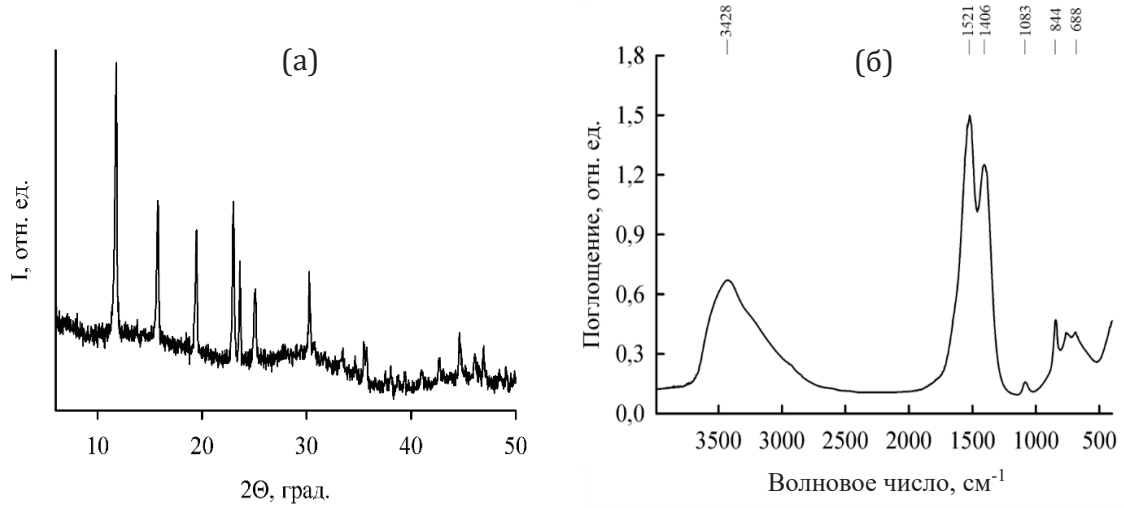



Рисунок 2
а – рентгенограмма образца, полученного анионообменным осаждением с применением анионита АВ-17-8 после гидротермальной обработки в течение 16 ч.Все пики соответствуют фазе $Y_2(CO_3)_3{\cdot}2H_2O$.
б – ИК-спектр $Y_2(CO_3)_3{\cdot}2H_2O$

достигается в УФ области спектра при длине волны λ=155 нм.

Таким образом в ходе исследования было выявлено, что применение слабоосновного анионита не обеспечивает полного осаждения иттрия в процессе анионообменного осаждения, что приводит к формированию фазы $Y_2(OH)_5(NO_3)$ $xnH_2O$ на стадии гидротермальной обработки. Применение сильноосновного анионита АВ-17-8 в карбонатной форме на первой стадии синтеза обеспечивает получение свободной от примесей фазы карбоната иттрия после гидротермальной обработки в течение 16 ч.

По результатам теоретического исследования синтетический тенгерит-(Y) представляет собой слоистый не ван-дер-Ваальсовый материал, ширина запрещенной зоны которого составляет 5,51 эВ при расчёте методом PBE, и максимумом поглощения в УФ области спектра при длине волны λ=155 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10047).

## Список литературы

1 Miyawaki R., Matsubara S. A //Bulletin of the National Science Museum Series C. 2004. T. 30. C. 1-4.
2 Сайкова С. В., Киршнева Е.А., Пантелеева М.В., Пикурова Е.В., Евсевская Н.П.// Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67., № 2. С. 177.

# SYNTHETIC TENGERITE-(Y) SYNTHESIS WITH FURTHER STUDY OF ITS PROPERTIES BY PHYSICOCHEMICAL AND QUANTUM-CHEMICAL METHODS

*Kirshneva E.A.*[1], *Saikova S.V.*[1,2], *Kuklin A.V.*[3]
[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
[2]The Siberian Federal University
[3]Department of Physics and Astronomy, Uppsala University
eakirshneva@gmail.com

Synthetic tengerite-Y with the formula $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2–3H_2O$ is a representative of carbonates of rare earth elements. This material has an orthorhombic crystal lattice and belongs to the space group Bb21m [1]. Yttrium atoms in ninefold coordination with carbonate groups form corrugated layers. The connection between the layers is also provided by carbonate groups. Due to the structural features tengerite-(Y) is a promising precursor for the synthesis of both bulk and two-dimensional luminescent materials by doping with rare earth elements.

The goal of this work was to obtain powders of yttrium carbonate using the methods of anion-exchange precipitation and hydrothermal synthesis, and study of the resulting product by theoretical, physical and chemical methods.

In the present study the synthesis of tengerite-(Y) was carried out using the method of anion exchange resin precipitation to obtain yttrium hydroxocarbonates and hydrothermal treatment of precipitation products.

According to the data available from experiment (Table 1), it was revealed that the most optimal is to carry out anion exchange precipitation using the AB-17-8 anion exchange resin. In this case, hydrothermal treatment of precipitation products for 16 h leads to the formation of a pure yttrium carbonate phase.

Based on the results of a theoretical study, synthetic tengerite-(Y) is a layered non-van der Waals material with a band gap of 5.51 eV and an absorption maximum in the UV region of the spectrum at a wavelength of λ=155 nm.

**Table 1 – Conditions for carrying out synthesis of yttrium carbonate**

| No. of sample | Type of anion exchange resin | Hydrothermal treatment time, h | Phase composition of synthesis products |
|---|---|---|---|
| 1 | AH-31 | 24 | $Y_2(OH)_5(NO_3)\cdot nH_2O$ |
| 2 | | 20 | |
| 3 | | 16 | |
| 4 | AB-17-8 | 16 | $Y_2(CO_3)_3\cdot 2H_2O$ |

## References

1 Miyawaki R., Matsubara S. A //Bulletin of the National Science Museum Series C. 2004. T. 30. C. 1-4.

https://www.doi.org/10.47813/sfu.mnfrpm.2023.501-507

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТОВ МЕТОДОМ ДИФРАКТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

***Карпов Д.В.***[1,2], ***Борисов Р.В.***[1,2], ***Лихацкий М.Н.***[1], ***Сайкова С.В.***[1,2]

[1]ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

denikarp@mail.ru

Валлериит – редкий минерал группы гидроксисульфидов, для которого характерны нетипичные для сульфидов строение и физико-химические свойства. Первые попытки идентификации структуры валлериита приводили к ложным результатам о его чисто сульфидном характере, в то время как присутствующий в образцах магний и алюминий относили к загрязнению природных образцов сопутствующими минералами (брусит, лизардит и другие) [1]. Тем не менее, благодаря ряду работ отечественных и зарубежных авторов, удалось установить структуру природного валлериита, что способствовало открытию целого ряда новых минералов группы валлериита – точилинита, хаапалаита, юшкинита и других [2].

Возрождение интереса к подобным минералам уже в настоящее время связано во многом с работами, посвященными сверхпроводимости в 2D-слоях халькогенидов железа и меди, а также перспективам использования валлериитоподобных структур в производстве аккумуляторных батарей с большой удельной емкостью, в катализе и фотокатализе, а также в качестве термоэлектрических материалов [3, 4, 5].

Ранее нами были успешно синтезированы монофазные образцы валлериитов методом гидротермального синтеза в автоклавных условиях [6] и изучены возможности тонкой настройки физико-химических свойств синтетических материалов путем замещения и допирования исходной матрицы. В связи с этим представляет интерес изучение структурных особенностей полученных материалов для установления связи «структура-свойства». Однако, при прямом сравнении рентгенограмм полученных образцов с литературными данными, были выявлены различия, которые не могут быть объяснены особенностями пробоподготовки, измерений или наличием примесей в синтезированных материалах.

Наблюдаемые различия, по всей видимости, вызваны структурными особенностями синтетических материалов, не описываемыми в рамках «классической» кристаллографии. В связи с этим нами предпринята попытка изучения структуры синтетических валлериитов с использованием метода дифракции высокого разрешения (HRXRD), а также сравнения полученных данных с литературными и результатами компьютерного моделирования.

Цель настоящей работы - изучение структурных особенностей синтетических валлериитов методом дифрактометрии с использованием синхротронного излучения.

## Экспериментальная часть

Синтез наноразмерных порошков валлериитов детально описан в работе [6]. Для исследования методом HRXRD были использованы валлериты со следующим составом (таблица 1).

Замещение производилось сверх стехиометрии ввиду того, что направление замещения данными ионами заведомо не было известно.

**Таблица 1 – Составы исследуемых образцов валлериитов**

| $№_{обр}$ | Формула |
|---|---|
| 261 | $2CuFeS_2 \cdot 3(Mg_{0,8}Al_{0,2}Cr_{0,2})(OH)_2$ |
| 263 | $2CuFeNi_{0,2}S_2 \cdot 3(Mg_{0,8}Al_{0,2})(OH)_2$ |
| 264 | $2CuFeCo_{0,2}S_2 \cdot 3(Mg_{0,8}Al_{0,2})(OH)_2$ |

Фазовый состав наночастиц определяли методом порошковой дифрактометрии высокого разрешения на станции 4-ого канала СИ накопителя ВЭПП-3 (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, Новосибирск) на длине волны 0,3685 Å с использованием двухкоординатного детектора на основе запоминающих экранов (Image Plate detector) mar345 в геометрии Лауэ. Дифрактограмму записывали сначала с накоплением в течение 120 мс, затем 900 мс (образцы с пометками «fast» и «long», соответственно). Измерения были проведены Селютиным А.Г.

Характеризацию морфологии наночастиц проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для исследования готовили золь наночастиц с концентрацией 1 ммоль, каплю золя помещали на покрытую углеродом медную сетку и высушивали на воздухе.

**Таблица 2 – Модель кристаллического валлериита (на основании [7])**

| | | Сульфидная подрешетка | | | | | Бруситная подрешетка | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пространственная группа | | R-3m | | | | | P-3m1 | | | | | |
| a, Å | | 3,79 | | | | | 3,07 | | | | | |
| c, Å | | 34,11 | | | | | 11,37 | | | | | |
| (3+2)D пространственная группа | | R-3m(σ,0,0)000(-σ,σ,0)000 | | | | | | | | | | |
| Вектор модуляции | q1 | (1,235; 0; 0) | | | | | (0,810; 0; 0) | | | | | |
| | q2 | (-1,235; 1,235; 0) | | | | | (-0,810; 0,810; 0) | | | | | |
| W-матрица | | h* | k* | l* | m* | n* | | h* | k* | l* | m* | n* |
| | h' | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | h' | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | k' | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | k' | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| | l' | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | l' | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | m' | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | m' | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | n' | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | n' | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |

Анализ микрофотографий производили в ПО ImageJ. Анализ изображений микродифракции электронов производили в ПО SingleCrystal в режиме симуляции порошковых дебаеграмм.

Интегрирование 2D-дифрактограмм производили в ПО Area Diffraction Machine, используя дифрактограммы порошка $\alpha$-$Al_2O_3$, записанные при тех же условиях съемки, в качестве калибровочного стандарта. Обработку дифракционных данных производили в ПО Jana2006. Для уточнения по Ле Бейлу в качестве стартовой модели использовали координаты атомов, представленные в [7] (таблица 2).

Математический аппарат, используемый при описании несоразмерных и модулированных структур подробно описан в [8]. При моделировании ферекристаллов валлериита для сульфидной подрешетки использовали примитивную ячейку, полагая, что сульфидные слои развернуты друг относительно друга случайным образом.

## Результаты и обсуждение

Экспериментальные дифрактограммы в некоторых чертах (например, серия рефлексов (0 0 l)) согласуются с данными работы [7], однако в случае остальных рефлексов имеются значительные различия в интенсивностях, вплоть до того, что некоторые рефлексы не наблюдаются вовсе в случае синтетических образцов. Данные эффекты не устраняются путем введения поправок на преимущественную ориентацию, а значит связаны со структурными особенностями образцов.

Было произведено моделирование рентгенограммы гибридной структуры с использованной модели, приведенной в работе Говарда Эванса и Рудольфа Оллмана [7] (суперпространственная группа R-3m(σ,0,0)000(-σ,σ,0)000). Полученная расчетная дифрактограмма отличается от [7] не только количеством рефлексов (часть из них имеют крайне низкую интенсивность и могут не наблюдаться в эксперименте), но и интенсивностями отдельных рефлексов. Наибольшие различия наблюдаются для (1 0 10) и (1 0 13) сульфидной подрешетки. Вероятно, данное несоответствие обусловлено тем, что приводимые в работе [9] данные индицированы в соответствии с гипотезой о чисто сульфидном характере валлериита.

Было установлено, что расчетная дифрактограмма существенно отличается от полученных нами экспериментальных данных, а именно, не содержит рефлексов (1 0 10) и (1 0 13), которые должны иметь значительную интенсивность. Это обстоятельство, а также явно асимметричный характер рефлексов сульфидной подрешетки, позволяет сделать предположение о наличии турбостратного разупорядочения и образовании так называемых ферекристаллов валлериита – структур, в которых трансляционная симметрия нарушается в одном из трех измерений. В случае синтетических валлериитов мы предполагаем, что имеет место поворот отдельных слоев гибридной структуры на случайный угол вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоев, аналогично турбостратному углероду и некоторым ферекристаллическим сульфидам [10, 11]. Гипотеза о ферекристаллическом характере синтетических материалов была подтверждена методом электронной микродифракции.

На основании межатомных расстояний и параметров ячейки, использованных для моделирования рентгенограмм валлериита, была построена новая модель, в которой обе подрешетки имеют пространственную группу P-3m1 (так называемый однослойный валлериит [12]). В ПО Jana2006 были искусственно заданы нулевые структурные факторы для всех рефлексов, кроме (h k 0 l m) и (0 0 l 0 0). Полученная модель адекватно описывает экспериментальные дифрактограммы, полученные при большом накоплении, за исключением асимметричного характера рефлексов (h k 0 m n).

Установлено, что в случае образца, допированного хромом, различия между дифрактограммами с различным временем накопления заключаются лишь в соотношении сигнал/шум. В то же самое время, в случае образцов, допированных никелем и кобальтом, проявляются отличия в рефлексах на дифрактограммах, снятыми с различным временем накопления. К тому же, данные особенности проявляются для обоих образцов при идентичных углах 2θ и не могут быть описаны в рамках модели ферекристаллического валлериита.

По всей видимости, дополнительные рефлексы возникают из-за присутствия фазы упорядоченного валлериита, которая претерпевает переход в ферекристаллическую фазу под действием синхротронного излучения при больших временах накопления сигнала. Факторами, обуславливающими разупорядочение исходной структуры, могут являться как непосредственно ионизирующее излучение, способное в том числе приводить к ионизации ионов в слоях и нарушению электростатического связывания слоев между собой, так и к локальному перегреву. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

## Заключение

Методом дифрактометрии с использованием синхротронного излучения изучены структурные особенности синтетических валлериитов. Произведено сопоставление экспериментальных данных с литературными источниками и результатами моделирования. На основании полученных результатов выдвинута гипотеза о ферекристаллическом состоянии синтетических наночастиц валлериита.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321. В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (г.Новосибирск).

## Список литературы


1 Органова Н.И. Кристаллохимия несоразмерных и модулированных смешанослойных минералов. М.: Наука. 1989. 143 с.
2 Pekov I.V., Sereda E.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.S., Britvin S.N., Chukanov N.V. Ferrovalleriite, 2(Fe,Cu)S • 1.5Fe(OH)2: Validation as a mineral species and new data // Geology of Ore Deposits. 2013. V. 55(8). P. 637–647.
3 Smeller M.M., Heideman C.L., Lin Q., Beekman M., Anderson M.D., Zschack P., Anderson I.M., Johnson D.C. Structure of Turbostratically Disordered Misfit Layer Compounds $[(PbSe)_{0.99}]1[WSe_2]1$, $[(PbSe)_{1.00}]1[MoSe_2]1$, and $[(SnSe)_{1.03}]1[MoSe_2]1$ // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 2012. V. 638(15). P. 2632 – 2639.
4 Grippa A.Yu., Lidin S., D'yachenko O.G., Rupasov D.P., Antipov E.V. Synthesis and study of Sr-substituted misfit layer sulfides // Materials Research Bulletin. 2005. V. 40(1). P. 79 – 91.
5 Mikhlin Yu.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Tomashevich Ye.V., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Volochaev M.V., Meira D.M. Valleriite, a Natural Two-Dimensional Composite: X-ray Absorption, Photoelectron, and Mössbauer Spectroscopy, and Magnetic Characterization // ACS Omega. 2021. V. 6(11). P. 7533 – 7543.
6 Mikhlin Yu.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Ye.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Zharkov S.M., Krylov A.S., Krylova S.N., Nemtsev I.V. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu-Fe sulfide and Mg-based hydroxide // Journal of Materials Chemistry A. 2022. V. 10(17). P. 9621 – 9634.
7 Evans H.T., Allmann R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite // Zeitschrift flir Kristallographie. 1968. V. 127. P. 73 – 93.
8 Takeno S., Moh G. H. Syntheses of selenian valleriite // Mineralogy and Petrology. 1994. V. 50. P. 209 – 218.
9 Evans H.T., Milton C., Chao E.C.T., Adler I., Mead C., Ingram B., Berne R.A. Valleriite and the new iron sulfide, mackinawite // U.S. Geol. Survey Prof. Paper 475-D. 1964. P. 64 – 69.
10 Merrill D.R., Moore D.B., Bauers S.R., Falmbigl M. D., Johnson C. Layer Compounds and Ferecrystals: Model Systems for Thermoelectric Nanocomposites // Materials. 2015. V. 8(4). P. 2000 – 2029.
11 Eastman G. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices // Physical Review. 1941. V. 59(9). P. 693 – 698.
12 Органова Н.И., Генкин А.Д., Дмитрик А.Л., Евстигнеева Т.Л., Лапутина И.П. О структурных особенностях и изоморфизме минералов группы валлериита // Изоморфизм в минералах. М.: Наука. 1975. С. 150 – 162.

# X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF SYNTHETIC VALLERIITES USING SYNCHROTRON RADIATION

***Karpov D.V.*[1,2], *Borisov R.V.*[1,2], *Likhatski M.N.*[1], *Saikova S.V.*[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, Russia, Krasnoyarsk

denikarp@mail.ru

Valleriite is a rare mineral of the hydroxysulfide group, that structure and physicochemical properties are atypical for sulfides. The first attempts to identify the structure of valleriite led to false conclusion of its purely sulfide nature, while the magnesium and aluminum present in the samples were attributed to the contamination of natural samples with associated minerals (brucite, lizardite and others). Nevertheless, through the number of works of domestic and foreign authors, the structure of natural valleriite was determined, as well as of a number of new minerals of the valleriite group - tochilinite, haapalaite, yushkinite and others.

Nowadays, the revival of interest in valleriite group minerals is caused by the discovery of superconductivity in 2D layers of iron and copper chalcogenides, as well as the prospect of applying vallerite-like structures in the production of rechargeable batteries with a high specific capacity, in the field of catalysis and photocatalysis, as well as thermoelectric materials.

Previously we have successfully synthesized single-phase samples of vallerite by hydrothermal synthesis and studied the possibility of fine-tuning the physicochemical properties of synthetic materials by substituting and doping the original matrix. In this regard, it is crucial to study the structural features of the obtained materials to establish the «structure-properties» relationship. However, comparison of the X-ray diffraction patterns of the obtained samples with the literature reveals obvious differences that cannot be explained by the peculiarities of sample preparation, measurements, or the presence of impurities in the synthesized materials. The observed differences are apparently caused by structural features of the synthetic materials that cannot be described within the framework of «classical» crystallography. Therefore, we have study the structure of synthetic vallerites using the high-resolution diffraction (HRXRD) method and compare the obtained data with the literature and the results of computer modeling.

The purpose of this work is to study the structural features of synthetic vallerites by diffractometry using synchrotron radiation.

It was found that the calculated diffraction pattern differs significantly from experimental data. For example, strong reflections (1 0 10) and (1 0 13) characteristic for natural valleriites are not observed in the case of synthetic samples. This fact, as well as the asymmetrical nature of the reflections of the sulfide sublattice, allows us to assume the presence of turbostratic disorder and the formation of the so-called valleriite ferecrystals, in which translational symmetry is broken in one of three dimensions. We assume that in the case of synthetic valleriites individual layers of the hybrid structure are rotated at a random angle along an axis perpendicular to the

plane of the layers, similarly to turbostratic carbon and some ferecrystalline sulfides. The hypothesis about the ferecrystalline nature of synthetic materials also was confirmed by electron microdiffraction.

In the case of a chromium-doped valleriite, the difference between diffraction patterns with different acquisition time is only in the signal-to-noise ratio. However, in the case of nickel- and cobalt-doped samples, there are new peaks in the diffraction patterns taken with small acquisition time, which is vanish with longer acquisition. Moreover, these peaks appear at identical 2θ angles for both samples and cannot be described using the ferecrystalline valleriite model.

The structural features of synthetic valleriites were studied by diffractometry using synchrotron radiation. A comparison of experimental data with literature sources and the obtained model was carried out. Based on the obtained results, the propose the ferecrystalline nature of synthetic vallerites.

This research was supported by the Russian Science Foundation, project 22-13-00321.

# УКАЗАТЕЛЬ


Акименко А.А 339
Алгебраистова Н.К. 17
Ананенко Е.С. 17
Анохин Р.Р. 125
Антипова Ю.В. 437
Антропов С.А. 89
Архипов С.А. 109
Асроров Б.И. 422
Бакшеева И.И. 296
Бакшеев С.П. 383
Баланев Р.О. 180
Бахриддинзода Ш.Б. 422
Безрукова О.Е. 164, 250
Бекирова В.Р. 109, 114
Бекирова В.Р.1 109
Белоусова Н.В. 339
Белоусов О.В. 339
Белый А.В. 17
Бондаренко Г.В. 148
Бондаренко Г.Н. 353
Борисов Р.В. 119, 339, 501
Брагин В.И. 296
Буйко О.В. 190
Бурдакова Е.А. 202, 296, 383
Васюнина Н.В. 180, 202, 383
Воинков Р.С. 229, 275, 487
Воробьев С.А. 119, 461
Воробьёв С.А. 288, 465
Гайбуллаева З.Х. 422
Гольсман Д.А. 296
Григорьева В.А. 92
Григорьева Н.А. 481
Гуревич Ю.Л. 353
Даминов А.С. 266
Дмитриева Е.Э 210
Дружинин К.Е. 202, 383
Дубинин П.С. 164, 250
Дубова И.В. 180, 383
Екименко А.А. 107
Еромасов Р.Г. 190
Жижаев А.М. 148, 353
Жилин К.П. 222
Зайцева Ю.Н. 164
Залога А.Н. 164, 250
Зашихин А.В. 394
Зелях Я.Д. 275
Зуев А.Е. 353
Иванеева А.Д. 119, 461
Иванова И.К. 180, 202
Ивонин В.П. 487
Казанцев Я.В. 190
Каледа Д.Ю. 107
Карачаров А.А. 119
Каримов К.А. 70, 453
Карпова Е.В. 481
Карпов Д.В. 318, 437, 475, 501
Кинякин А.И. 296
Кирик С.Д 164, 250
Киршнева Е.А. 497
Князев В.Н. 296
Коледова Е.С. 258
Кондрасенко А.А. 222
Королькова И.В. 222
Косицкая Т.Ю. 328
Краюхин С.А. 229
Крицкий А.В. 400
Кроликов А.Е. 347, 447
Крупнов Л.В. 301, 412
Крысенко Г.Ф. 210
Кузас Е.А. 400
Кузьмин В.И. 148
Кузьмин Д.В. 148
Куклин А.В. 497
Куликов Б.П. 180
Кулмухамедов Г.К. 362
Курдюмов В.Р. 229
Лигай А.Б. 362
Лихацкий М.Н. 119, 461, 501

Лосев В.Н. 190
Лях С.И. 125
Максименко В.В. 89, 107
Малахов П.В. 301
Мальцев Г.И. 275
Марченко Н.В. 370
Медков М.А. 210
Меркулова Е.Н. 353
Миних С.С. 89
Михайлов А.Г. 353
Немкова Д.И. 318, 347, 447
Николина Н.Д. 288, 465
Новикова С.А. 288
Носков М.В. 250
Озеров С.С. 301
Озерский М.А. 31
Олейникова Н.В. 370
Орлов С.С. 89
Павликов А.Ю. 318, 447
Пархоменко И.Ю. 412
Пахомов Р.А. 301
Пикурова Е.В. 447
Плотникова А.А. 296
Прокопьев И.В. 17
Проскурякова И.А. 89, 107
Размахнин К.К. 47, 59
Рогожников Д.А. 70, 453
Ружников С.Г. 164
Рукосуев А.В. 31, 250
Румянцев Д.В. 301
Ряпосова В.В. 487
Савушкина С.И. 31
Сайкова С.В. 318, 347, 437, 447, 475, 497, 501
Самойло А.С. 164, 250
Сандалов И.П. 400
Снежко В.А. 31
Спирин К.Э. 266
Стародубцева А.А. 31
Субботина И.Л. 229, 487
Суставов Г.А. 383
Сысоева Я.С. 180, 202
Теремова М.И. 353
Тимофеев К.Л. 229, 275, 487
Титова А.Н. 328
Тихонов А.Я. 481
Томашевич Е.В. 288, 465
Третьяк М.А. 70, 453
Трубников Ю.Н. 17
Тумаков В.М. 107
Усманова Н.Ф. 296, 353
Фадеева Н.П. 475
Фетисова О.Ю. 288
Флейтлих И.Ю. 481
Флерко М.Ю. 288, 465
Фоменко И.В. 78
Хасанов А.В. 78
Хатькова А.Н. 47, 59
Хлыстов Д.В. 250
Чекушин В.С. 370
Чекушин М.В. 370
Шарипова У.Р. 453
Шиманский А.Ф. 190
Шумилова Л.В. 47, 59
Эпов Д.Г. 210
Эпов О.А. 148
Юхин Ю.М. 258, 266
Якимов И.С. 164, 250

# ALPHABETICAL AUTHOR'S INDEX


Akimenko A.A 344
Algebraistova N.K. 24
Ananenko E.S. 24
Anohin R.R. 133
Antipova Y.V. 442
Archipov S.A. 114
Asrorov B.I. 430
Bakhriddinzoda Sh.B. 430
Baksheeva I.I. 299
Baksheev S.P. 392
Balanev R.O. 188
Bekirova B.R. 114
Belousova N.V. 344
Belousov O.V. 344
Belyi A.V. 24
Bezrukova O.E. 254, 172
Bondarenko G.N. 358
Bondarenko G.V. 156
Borisov R.V. 124, 344, 506
Bragin V.I. 299
Burdakova E.A. 209, 299, 392
Buyko O.V. 196
Chekushin M.V. 377
Chekushin V.S. 377
Daminov A.S. 271
Dmitrieva E.E. 216
Druzhinin K.E. 209, 392
Dubinin P.S. 254, 172
Dubova I.V. 188, 392
Ekimenko A.A. 108
Epov D.G. 216
Epov O.A. 156
Eromasov R.G. 196
Fadeeva N.P 478
Fadeeva N.P. 478
Fetisova O.Yu. 292
Fleitlikh I.Yu. 484
Flerko M.Yu. 292, 470
Fomenko I.V. 84
Gaibullaeva Z.H. 430
Golsman D.A. 299
Grigoreva V.A. 100
Grigorieva1 N.A. 484
Gurevich Yu.L 358
Ivaneeva A.D. 124
Ivanova I.K. 188, 209
Ivonin V.P. 492
Kaleda D.Yu. 108
Kalyakin S.N. 144
Karacharov A.A. 124
Karimov K.A. 74, 457
Karpova E.V. 484
Karpov D.V. 323, 442, 478, 506
Kazantsev Ya.V. 196
Khasanov A.V. 84
Khatkova A.N. 53, 65
Khlystov D.V. 254
Kinyakin A.I. 299
Kirik S.D. 254, 172
Kirshneva E.A. 500
Knyazev V.N. 299
Koledova E.S. 262
Kondrasenko A.A. 226
Korolkova I.V. 226
Kositskaya T.Y. 334
Krayukhin S.A. 240
Krolikov A.E. 350, 451
Krupnov L.V. 310, 421
Krysenko G.F. 216
Kuklin A.V. 500
Kulikov B.P. 188
Kulmukhamedov G.K. 366
Kurdiumov V.R. 240
Kuzmin D.V. 156
Kuzmin V.I. 144, 156
Ligai A.B. 366
Likhatski M.N. 124, 506
Losev V.N. 196

Lyakh S.I. 133
Maksimenko V.V. 91, 108
Malakhov P.V. 310
Maltsev G.I. 282
Marchenko N.V. 377
Medkov M.A. 216
Merkulova E.N. 358
Mikhailov A.G. 358
Minikh S.S. 91
Mulagaleeva M.A. 144
Nemkova D.I. 323, 350, 451
Nikolina N.D. 292, 470
Noskov M.V. 254
Novikova S.A. 292
Oleynikova N.V. 377
Orlov S.S. 91
Ozerov S.S. 310
Ozerskiy M.A. 39
Pakhomov R.A. 310
Parkhomenko I.Yu. 421
Pavlikov A.Y. 323, 451
Pikurova E.V. 451
Plotnikova A.A. 299
Prokopyev I.V. 24
Proskuryakova I.A. 91, 108
Razmakhnin K.K. 53, 65
Rogozhnikov D.A. 74, 457
Rukosuev A.V. 39, 254
Rumyantsev D.V. 310
Ruzhnikov S.G. 172
Ryaposova V.V. 492
Saikova S.V. 323, 350, 442, 451, 478, 500, 506
Samoilo A.S. 172, 254
Savushkina S.I. 39
Sharipova U.R. 457
Shimanskii A.F. 196
Shumilova L.V. 53, 65
Sisoeva Y.S. 209
Snezhko V.A. 39
Spirin K.E. 271
Starodubtseva A.A. 39
Subbotina I.L. 240, 492
Sustavov G.A. 392
Sysoeva Y.S. 188
Teremova M.I. 358
Tikhonov A.Ya. 484
Timofeev K.L. 240, 282, 492
Titova A.N. 334
Tomashevich E.V. 292, 470
Tretyak M.A. 74, 457
Trubnikov Yu.N. 24
Tumakov V.M. 108
Usmanova N.F. 299, 358
Vasyunina N.V. 188, 209, 392
Voinkov R.S. 240, 282, 492
Vorobyev S.A. 124, 292, 470
Yakimov I.S. 172, 254
Yukhin Yu.M. 262, 271
Zaitseva Y.N. 172
Zaloga A.N. 254, 172
Zashikhin A.V. 397
Zelyakh Ya.D. 282
Zhilin K.P. 226
Zhizhaev A.M. 156, 358
Zuev A.E. 358