Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН
Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Металлургия цветных, редких и благородных металлов

**Сборник тезисов докладов
XIV международной конференции,
посвященной 40-летию Института химии
и химической технологии
Сибирского отделения РАН**

*6–9 сентября, 2021
Красноярск, Россия*

**Научно-инновационный центр
Красноярск, 2021**

УДК 669.2.8
ББК 34.33
М54

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

М54 **Металлургия цветных, редких и благородных металлов** [Электронный ресурс]: сборник тезисов докладов XIV международной конференции, посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (Красноярск, 6-9 сентября 2021 г.). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2021. – Систем. требования: IBM PC; Internet Explorer и др.; Acrobat Reader 3.0 или старше.

ISBN 978-5-907208-65-0
DOI: 10.12731/978-5-907208-65-0

В сборнике тезисов докладов опубликованы материалы XIV международной on-line конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

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

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

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

УДК 669.2.8
ББК 34.33

ISBN 978-5-907208-65-0

Институт химии и химической
технологии Сибирского отделения
Российской академии наук –
обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Институт
цветных металлов
и материаловедения
ФГАОУ ВО «Сибирский
федеральный университет»

Металлургия цветных, редких и благородных металлов

Сборник тезисов докладов XIV международной конференции, посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН

6-9 сентября 2021 года

Красноярск, Россия

2021

XIV Международная on-line конференция
“МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ”,
посвященная 40-летию Института химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН

ОРГАНИЗАТОРЫ:

Институт химии и химической технологии СО РАН, обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН», (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН) – директор, д.х.н. ТАРАН Оксана Павловна

Институт цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (ИЦМиМ, СФУ), директор, к.т.н. БАРАНОВ Владимир Николаевич

Под научным руководством академика РАН ХОЛЬКИНА Анатолия Ивановича
(ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатели:
ОЛЕЙНИКОВА Наталья Васильевна, д.т.н. (ИЦМиМ, СФУ)

КУЗЬМИН Владимир Иванович, д.х.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)

- БЕЛОУСОВ Олег Владиславович, д.х.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- МИХАЙЛОВ Александр Геннадьевич, д.т.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- МИХЛИН Юрий Леонидович, д.х.н., проф. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- САЙКОВА Светлана Васильевна, д.х.н., проф. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, СФУ)
- ЧЕКУШИН Владимир Семенович, д.т.н., проф. (ИЦМиМ, СФУ)
- ЮХИН Юрий Михайлович, д.т.н., проф. (ИХТТиМ СО РАН)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:
ОЛЕЙНИКОВА Наталья Васильевна, д.т.н., (ИЦМиМ, СФУ)

- БОРИСОВ Роман Владимирович, к.х.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- ВЭНГО Богдан Валерьевич (ИЦМиМ, СФУ)
- ВОРОБЬЕВ Сергей Александрович, к.х.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- КОКОРИНА Алла Николаевна (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)
- ЛИХАЦКИЙ Максим Николаевич, к.х.н. (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН
Институт цветных металлов и материаловедения
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

XIV международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук

6–9 сентября прошла международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН). Организаторами Конференции являлись ИХХТ СО РАН и Институт цветных металлов и материаловедения СФУ. В работе Конференции приняли участие около 60 человек из России, Казахстана и Узбекистана. Были заслушаны 40 докладов представителей научно-исследовательских институтов, ВУЗов и предприятий.

Представлены доклады сотрудников Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Центра наноматериаловедения и лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Кольского научного центра РАН, Института химии Дальневосточного отделения РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии Уральского отделения РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, ООО «Научно-исследовательского центра «Гидрометаллургия».

В работе Конференции активное участие приняли коллеги из ВУЗов: Сибирского федерального университета, Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Новосибирского Государственного Технического Университета и др.

Был сделан ряд докладов от промышленных предприятий: ГМК «Норильский никель» Заполярный филиал ПАО, ООО «Амурский гидрометаллургический комбинат», ООО «Завод редких металлов» (Новосибирская область), ООО «ИНТЕКО», «РАДОС» (г. Красноярск), Исследовательского центра АО «Полюс Красноярск» и др.

В работе Конференции участвовали представители Республики Казахстан – АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University (г. Алматы), Республики Узбекистан: Институт общей и неорганической химии АН РУз (г. Ташкент) и Навоийский государственный горный институт (г. Навои).

Организаторами было отмечено активное участие в работе Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов.

По результатам работы Конференции опубликован электронный Сборник тезисов докладов (РИНЦ). Всем участникам выданы сертификаты.

Оргкомитет Конференции определил четыре лучших доклада молодых ученых:

- «Электрофизическая активация гидрометаллургической переработки окисленных никелевых руд Уральского региона», докладчик Л.В. Соколов, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
- «Снижение потерь золота при переработке золотосурьмянистых концентратов», докладчик В.А. Пучкина, ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия;
- «Определение условий синтеза нанопорошка железо-эрбиевого граната и исследование свойств полученного продукта», докладчик Е.А. Киршнева, ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия;
- «Обогащение каолинитовой глины Алексеевского месторождения», докладчик С.Б. Дюсенова, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан.

Организаторами мероприятия было внесено предложение, а затем единогласно принято решение присвоить Международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имя Геннадия Леонидовича Пашкова – ученого-металлурга, доктора технических наук, профессора, член-корреспондента РАН, выдающегося организатора и основателя Конференции.

Учитывая несомненный интерес представителей научного и технологического сообществ к решению проблем переработки минерального сырья и научным и техническим достижениям в этой области, предлагается рассмотреть возможность организации регулярного он-лайн семинара «Научные исследования и технологические разработки в металлургии цветных, редких и благородных металлов». Данный семинар планируется проводить с участием ведущих специалистов академической и вузовской науки, промышленных предприятий.

Учитывая позитивный опыт и проявленный интерес к Конференции, Оргкомитет планирует и в дальнейшем ежегодно проводить данное научное мероприятие. Мы надеемся, что пандемия закончится и XV международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов имени Геннадия Леонидовича Пашкова» пройдет в сентябре 2022 года в городе Красноярске в рамках международного Конгресса «Цветные металлы и минералы».

Оргкомитет благодарит всех участников Конференции и надеется на встречу в 2022 году. Желаем всем крепкого сибирского здоровья, успехов в работе, новых друзей и надежных партнеров!

Председатель: ак. РАН А.И. Холькин
Сопредседатели: д.т.н. Н.В. Олейникова, д.х.н. В.И. Кузьмин

ТЕЗИСЫ

СОЗДАНИЕ И РАЗВИТИЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Холькин А.И.[1,4]*, Патрушева Т.Н.*[1,5]*, Медков М.А.*[2]*, Стеблевская Н.П.*[2]*,*
Юхин Ю.М.[3]*, Титков А.И.*[3]*, Акатьева Л.В.*[4]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[2]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[4]Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия
[5]Балтийский государственный технический университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Принципиальной особенностью разработанного экстракционно-пиролитического метода является получение материалов непосредственно из экстрактов, минуя стадию реэкстракции соединений металлов в водную фазу и последующего синтеза целевых продуктов. Фундаментальные и прикладные исследования, которые проводились более 30 лет назад, показали существенные особенности и преимущества экстракционно-пиролитического метода получения неорганических материалов.

Экстракционно-пиролитический метод заключается в экстракции различных компонентов из водных растворов, смешении различных экстрактов (при получении сложных материалов) в требуемых соотношениях, получении паст или нанесении смесей экстрактов на подложки и последующим пиролизом прекурсоров с получением оксидных и металлических материалов в виде порошков, пленок и покрытий.

Проведён цикл исследований получения сверхпроводящей керамики из оксида бария, иттрия и меди $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Образующаяся смесь карбоксилатов металлов разлагается с получением монофазного материала. Полученные порошки были использованы для приготовления ВТСП. Аналогичные исследования были проведены для ВТСП материалов состава Bi-Ca-Sr-Cu-O. Получены ВТСП пленки на подложках оксида магния, титаната стронция, сапфира.

Разработан процесс получения наноструктурированных плёнок In_3SnO_x на подслое $Zr_{9.7}Y_{0.3}O_x$. Исследование образцов показали, что в видимой области спектра пропускание плёнок составляет 90–95%. Разработанная технология является важной артельнативой методу магнетронного распыления.

Стабилизированные красителем солнечные элементы были изготовлены с использованием полученного экстракционно-пиролитическим методом многослойного фотоанода.

Эффективность технологии продемонстрирована на примерах производства оболочковых пигментов, т.е. систем типа «ядро-оболочка», продемонстрировавших превосходную укрывистость титановых пигментов, нанесенных на ядро силиката кальция.

Используя преимущества экстракционно-пиролитической технологии получены важные в прикладном аспекте пленки сегнетоэлектриков, мультиферроиков, ферромагнетиков, что открывает широкие возможности для ее применения в микросенсорике. В работе это показано на примере пленочных химических сенсоров на основе диоксида олова, магнитных пленок на основе кобальтовых ферритов, фотохромных покрытий и других материалов на различнх подложках.

Особое место в перечне разработанных технологий занимают материалы медицинского применения – порошки и покрытия, обладающие свойствами биосовместимости с тканями человека.

Разработанная технология является универсальной и позволяет получать оксидные вещества и материалы практически любого состава, при необходимости с различным контролируемым соотношением компонентов, а также материалов с модифицирующими добавками катионного или анионного типа для получения различных материалов – керамических образцов, порошков, пленок и покрытий на подложках и носителях различного состава, в том числе на крупномасштабные поверхности различной конфигурации.

CONSTRUCTION AND DEVELOPMENT OF THE EXTRACTIVE-PYROLYTIC METHOD FOR OBTAINING INORGANIC MATERIALS

Kholkin A.I.[1,4], *Patrusheva T.N.*[1,5], *Medkov M.A.*[2], *Steblevskaya N.P.*[2], *Yukhin Yu.M.*[3], *Titkov A.I.*[3], *Akatyeva L.V.*[4]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2]Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
[3]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
[4]Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia
[5]Baltic State Technical University, St. Petersburg, Russia

A key feature of the developed extractive-pyrolytic method is obtaining the materials directly from the extracts avoiding re-extraction of metal compounds into the aqueous phase and subsequent synthesis of target products. Fundamental and applied studies that have been carried out for more than 30 years demonstrated substantial features and advantages of the extractive-pyrolytic method of obtaining inorganic materials.

The extractive-pyrolytic method involves extraction of various components from aqueous solutions, mixing different extracts (in the case if complex materials are to be obtained) in the required ratios, paste preparation or deposition of the mixtures of extracts onto substrates followed by pyrolysis of precursors to obtain oxide and metal materials as powders, films and coatings.

Studies of the synthesis of superconducting ceramics $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ from barium, yttrium and copper oxides were carried out. The formed mixture of metal carboxylates is decomposed with the formation of a one-phase material. Thus synthesized powders were used to obtain high-temperature superconductors (HTSC). Similar studies were carried out with HTSC materials having Bi-Ca-Sr-Cu-O composition. HTSC films on magnesium oxide, strontium titanate and sapphire substrates were obtained.

A process was developed for manufacturing nanostructured In_9SnO_x films on $Zr_{9.7}Y_{0.3}O_x$ sublayer. Investigation of the samples showed that film transmission is 90-95 % in the visible spectral region. The developed technology is a relevant alternative to magnetron sputtering.

Dye-stabilized solar elements were manufactured using multilayer photoanode obtained by means of extractive-pyrolytic procedure.

The efficiency of the technology was demonstrated in the production of shell pigments, that is, the core-shell systems, titanium pigments deposited on calcium silicate core and exhibiting excellent covering power.

The advantages of the extractive-pyrolytic technology were used to obtain practically important films of ferroelectrics, multiferroics, ferromagnetics, which opens broad outlooks for the application of this technology in microsensorics. This is demonstrated in the work by the example of film chemical sensors based on tin dioxide, magnetic films based on cobalt ferrites, photochromic coatings and other materials on various substrates.

A special position in the list of the developed technologies is held by the materials for medical applications – powders and coatings possessing biocompatibility with human tissues.

The developed technology is universal and allows obtaining oxide substances and materials with almost any composition, if necessary, with variable controllable components ratios, as well as the materials with modifying additives of cation or anion type for manufacturing various materials – ceramic samples, powders, films, coatings on substrates and supports of different compositions, including large-scale surfaces with various configurations.

ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРКАСНЫМИ ТИТАНОСИЛИКАТАМИ

Самбуров Г.О.[1], *Калашникова Г.О.*[2], *Николаев А.И.*[2]

[1]Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» Российской академии наук, г. Апатиты, Россия

[2]Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» Российской академии наук, г. Апатиты, Россия

В настоящее время существует проблема удаления примесей из сульфатных и хлоридных растворов медно-никелевого производств, в частности, доизвлечения благородных металлов, остающихся в растворе в процессе рафинирования меди. В электролитах содержатся значительные для получения итогового продукта (до 5 г/л) примеси благородных и тяжелых металлов, в том числе серебра и свинца. Даже после стадии фильтрации содержание серебра в промышленных стоках может варьироваться в пределах 50–250 мг/л. В процессе электролизного выделения меди и никеля подобные примеси снижают чистоту конечных продуктов, что может быть причиной возврата материала на дополнительную переработку, и повышают расход электроэнергии. Добиться полного извлечения серебра из растворов после их контактирования с известными органическими экстрагентами достаточно сложно. Использование цеолитных сорбентов осложнено их низкой устойчивостью в кислых средах. Решением проблемы может стать применение титаносиликатных сорбентов с каркасной структурой, обладающих высокой устойчивостью в минеральных кислотах и проявляющих сорбционные свойства по отношению к одно- и двухзарядным катионам металлов.

В работе изучено сорбционное поведение синтетических аналогов минералов иванюкита, линтисита, зорита и их протонированных и модифицированных форм. Образцы для исследования получены в автоклавах путем гидротермального синтеза из титан-кремниевой композиции разного состава. Дополнительное модифицирование осуществляли путем обработки порошков растворами солей гидразина. Эта операция позволяет селективно извлекать катионы благородных металлов с их восстановлением до металлического состояния на поверхности частиц сорбента.

В ходе проведения исследования было установлено, что все образцы в полной мере (до 99%) извлекают катионы серебра из водных растворов его соли. При повышении концентрации анионов Cl^- степень извлечения серебра снижается, при концентрации в растворе соляной кислоты 5 моль/л сорбции не наблюдается. При этом данные рентгеноструктурных исследованиях показывают, что структура всех образцов сохраняется при концентрации серной или соляной кислот вплоть до 250 г/л.

Высокое фоновое содержание цветных металлов, в частности никеля на уровне 200 г/л при содержании серебра ~0,3 г/л снижает степень извлечения. Вероятно, варьирование параметров сорбции (гидромодуль, температура, время контакта фаз) может способствовать увеличению эффективности сорбции.

Предполагается, что отработанные титаносилкатные сорбенты, покрытые тонкой пленкой металлического серебра, смогут найти себя в области катализа и в сфере иммобилизации радиоактивных форм йода из жидкой и газообразной среды.

Авторы признательны А.В. Базай, Я.А. Пахомовскому, Е.А. Селивановой (ГИ КНЦ РАН), Л.Г. Герасимовой, В.Н. Яковенчуку, А.Г. Касикову – за ценные советы и консультации. Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-12039 (исследование природных образцов, синтез их аналогов) и гранта РФФИ 20-33-90326 (исследование сорбционных свойств титаносиликатов по отношению к благородным металлам).

ISOLATION OF SILVER FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY FRAME TITANOSILICATES

Samburov G.O., Kalashnikova G.O., Nikolaev A.I.

[1]Federal Research Centre «Kola Sciences Center» of the Russian Academy of Sciences. Russia, Murmansk region, Apatity, Fersmana st, 14, 184209

Currently, there is a problem of removing contaminations from sulfate and chloride solutions of copper-nickel production in particular the recovery of precious metals remaining in the solution during the refining of copper. The electrolytes contain significant contaminations of noble and heavy metals, including silver and lead, for obtaining the final product (up to 5 g/l). Even after the filtration stage, the silver content in industrial effluents can vary in the range of 50–250 mg/l. In the process of electrolysis separation of copper and nickel, such contaminations reduce the purity of the final products, which may be the reason for the return of the material for additional processing and increase energy consumption. It is quite difficult to achieve complete extraction of silver from solutions after their contact with known organic extractants. The use of zeolite sorbents is complicated by their low stability in acidic environments. The solution to the problem can be the use of titanosilicate sorbents with a frame structure that are highly resistant in mineral acids and exhibit sorption properties with respect to single - and double-charged metal cations.

The sorption behavior of synthetic analogues of the minerals ivanyukite, lintisite, zorite and their protonated and modified forms was studied. The samples for the study were obtained in autoclaves by hydrothermal synthesis from a titanium-silicon composition of different compositions. Additional modification was carried out by treating the powders with solutions of hydrazine salts. This operation makes it possible to selectively extract noble metal cations with their reduction to a metallic state on the surface of the sorbent particles.

During the study, it was found that all samples fully (up to 99%) extract silver cations from aqueous solutions of its salt. With an increase in the concentration of Cl^- anions, the degree of silver extraction decreases with a concentration of 5 mol/l in a hydrochloric acid solution sorption is not observed. At the same time, the data of X-ray diffraction studies show that the structure of all samples is preserved at a concentration of sulfuric or hydrochloric acids up to 250 g/l.

A high background content of non-ferrous metals, in particular nickel at the level of 200 g/l with a silver content of ~0.3 g/l reduces the degree of extraction. Probably, the variation of the sorption parameters (hydromodule, temperature, phase contact time) can contribute to an increase in the sorption efficiency.

It is assumed that the spent titanosilicate sorbents coated with a thin film of metallic silver will be able to find themselves in the field of catalysis and in the field of immobilization of radioactive forms of iodine from liquid and gaseous media.

The authors are grateful to A.V. Bazai, Ya.A. Pakhomovsky, E.A. Selivanova (GI KSC RAS), L.G. Gerasimova, V.N. Yakovenchuk, A.G. Kasikov for valuable advice. The research was carried out with the financial support of the RFBR grant 18-29-12039 (study of natural samples, synthesis of their analogues) and the RFBR grant 20-33-90326 (study of the sorption properties of titanosilicates in relation to noble metals).

ДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПУЗЫРЬКА ВОЗДУХА С ПОВЕРХНОСТЯМИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И МОДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ: ИЗУЧЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ВИДЕОСЪЁМКИ

Карачаров А.А., *Михлин Ю.Л.*

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

Флотационное обогащение является одним из наиболее крупнотоннажных промышленных процессов, основанным на контрастности свойств поверхности минералов. Для увеличения флотируемости сульфидных минералов используют различные собиратели, чаще всего ксантогенаты и дитиофосфаты. Ключевым процессом в пенной флотации является взаимодействие пузырька воздуха с частицей минерала.

Между тем, остаётся не выясненным вопрос, каким образом адсорбция коллекторов влияет на данный процесс; не ясна роль в этом процессе наноразмерных поверхностных газовых структур (нанопузырьков). Наиболее подходящим методом изучения быстропротекающих процессов является метод высококоростной видеосъёмки. Однако большинство работ с использованием данного метода были выполнены на модельных объектах (высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), SiO_2, слюда и др.).

Цель работы – изучение с помощью высокоскоростной видеосъёмки особенностей взаимодействия всплывающего пузырька воздуха с природными (галенит, сфалерит, пирит) и модельными (ВОПГ, SiO_2, золотая фольга (Au)) субстратами до и после их модификации растворами н-бутилксантогената калия и эмульсией дибутилксантогена.

Взаимодействие погруженной поверхности с пузырьком воздуха было изучено с использованием высокоскоростной видеокамеры CP70-1-M-1000 (Optronis, Германия) со скоростью 4087 кадров/с и измерений краевых углов на оптическом анализаторе OCA 15EC (DataPhysics, Германия). В экспериментах определяли время закрепления пузырька к поверхностям субстратов, скорость роста диаметра границы раздела газ (воздух)-твёрдое тело (г.-т.), анализировали роль предварительной сорбции н-бутилксантогената калия (KBuX) и дибутилксантегената (Bu_2X_2) на динамику данных процессов.

Согласно полученным данным, время прилипания миллиметрового пузырька воздуха к немодифицированным поверхностям составляло 20–150 мс для гидрофобных ВОПГ, пирита, золота, а на галените (PbS) и сфалерите (ZnS) прилипания не происходило.

После обработки 0,1 мМ р-ром KBuX время сокращалось до 2–3 мс на ВОПГ и галените, 20 мс на золоте. При повышении концентрации KBuX увеличивалось на порядок время прилипания для ВОПГ, пирита, PbS, но продолжало уменьшаться для Au (<1 мс). Предобработка 1 мМ эмульсией Bu_2X_2 вызывала практически мгновенное, прилипание пузырька к поверхности пирита, PbS и Au.

В случае исходного ZnS, после шлифовки, а также после действия KBuX, или активированного ZnS, не обработанного KBuX не наблюдали разрыва плёнки воды. Только после обработки активированного ZnS растворами KBuX или Bu_2X_2 происходит разрыв плёнки воды за 40–150 мс. Отметим, что аналогично ведет себя синтезированная пленка ZnS, то есть примесь железа или иные особенности состава и строения минерала не являются причиной гидрофильности. Предполагаем, что такое поведение объясняется особенностями электронной структуры поверхностного слоя ZnS, возможно, отрицательным зарядом металлдефицитной поверхности, образующейся при окислении.

Для большинства гидрофобизированных собирателем минералов после разрыва пленки воды происходит медленное, в течение десятков секунд, увеличение площади границы минерал – пузырек воздуха за счет удаления воды. Существование медленного «дренажа», вероятно, связано с диффузией газов в пузырек воздуха, в том числе из соседних поверхностных газовых структур, и, видимо, является одним из признаков их присутствия.

THE INTERACTION DYNAMICS OF AN AIR BUBBLE WITH THE SURFACES OF SULFIDE MINERALS AND MODEL SUBSTRATES: STUDY WITH A HIGH-SPEED CAMERA

Karacharov A.A., Mikhlin Yu.L.

ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Froth flotation is one of the most large-scale industrial processes based on the contrast of the surface wettability properties of the minerals. Collectors such as xanthates (commonly n-butyl xanthate (KBX)) are used for increasing the mineral floatability. The key process in froth flotation is the interaction of an air bubble with a mineral particle. Nevertheless, the question how the adsorption of collectors affects the attachment of mineral particles to the air bubbles in the flotation process are poor understood. Also, the role of nanoscale surface gas structures (nanobubbles) is a challenge. The most suitable method for studying fast processes is the method of high-speed video recording. However, most of the experiments using this method were carried out on model substrates (highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), SiO_2, mica, etc.).

The aim of this work was to investigate the interaction of a floating air bubble with natural (galena, sphalerite, pyrite) and model (HOPG, SiO_2, Au foil) substrates before and after their modification with solutions of potassium n-butylxanthate and microemulsions of dixanthogen using fast video recording.

The interaction of a immersed surface with an air bubble was studied using a high-speed camera CP70-1-M-1000 (Optronis, Germany) with a speed of 4087 frames / s and contact angle measurements on OCA 15EC optical analyzer (DataPhysics, Germany). In the experiments, the time of bubble adhesion to the surfaces of substrates, the rate of growth of the diameter of the gas-solid (g-s) interface were determined, and the role of preliminary sorption of potassium n-butylxanthate (KBuX) and dibutylxanthegenate (Bu_2X_2) on the dynamics of these processes was established.

The fast video recording demonstrated that the time of adhesion the mm-sized air bubble to unmodified substrates was in the range of 20–150 ms for hydrophobic HOPG, pyrite, and gold, while no adhesion occurred on galena (PbS) and sphalerite (ZnS).

After the treatment in 0.1 mM KBX, the adhesion time to 2–3 ms for HOPG, pyrite, galena, 20 ms for Au decreased. With an increase in the KBuX concentration, the adhesion time for HOPG, pyrite, and PbS increased by an order of magnitude, but that further diminished for gold (<1 ms). The treatment with 1 mM Bu_2X_2 emulsion gave rise to almost instantaneous adhesion of the bubble to the surface of pyrite, PbS, and Au.

In the case of the initial ZnS, after polishing, as well as after the treatment in KBuX, or activated ZnS, not treated with KBuX, no rupture of the water film was observed. Only after the treatment of activated ZnS with KBuX or Bu_2X_2 solutions the water film was broken in 40–150 ms. Note that the synthesized ZnS film behaves similarly, that is, an iron impurity or other features of the composition and structure of the mineral are not the cause of hydrophilicity. Such essentially hydrophilic behavior different from other metal sulfides seems to be due to specific electronic properties of the Zn-deficient surface formed upon oxidation.

Due to the removal of water, after the break of the water film, a slow, within tens of seconds, increase in the area of the mineral – air bubble boundary occurs for most of collector treated minerals. The existence of slow “drainage” is probably associated with diffusion of gases into the air bubble, including that from neighboring surface gas structures, and, apparently, is one of the signs of their presence.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Полыгалов С.Э., Соколов Л.В., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Окисленные никелевые руды (ОНР) по причине особенностей минералогического состава не поддаются обогащению традиционными методами, что является причиной низкой эффективности пирометаллургической переработка данного сырья. Известные гидрометаллургические технологии применительно к исходному, весьма бедному сырью с содержанием никеля от 0,5 до 1,4%, также не обеспечивают требуемой рентабельности рентабельности также не получили практического применения. С учетом больших запасов ОНР Уральского региона, оцениваемых в размере 1,5 млн тонн актуален поиск альтернативных технологий.

Головной и определяющей экономику операцией гидрометаллургической переработки ОНР является выщелачивание никеля. Чаще всего в качестве выщелачивающей системы рассматривается раствор серной кислоты. Интенсификация этой стадии позволяет ускорить процесс и более полно перевести никель в раствор. В работе рассмотрены результаты исследований, целью которых являлось активация выщелачивания никеля из ОНР Урала с использованием электрофизических методов.

Опыты проводили в установке, смонтированной на базе бытового излучателя высокой частоты. Реактор открытого типа объемом 0,3 дм^3, изготовленный из фторопласта, устанавливали в зону максимальной напряженности излучения, перемешивание реакционной массы осуществляли стеклянной верхнеприводной мешалкой. В реактор загружали пульпу с заданными характеристиками, устанавливали в зону действия излучателя, включали перемешивание и подвергали обработке в течении заданного времени. Продолжительность опытов варьировалась от 2 до 20 минут.

Целью исследований являлось:

- выявить ожидаемое положительное влияние электрофизического воздействия на выщелачивание никеля из ОНР;
- оценить зависимость степени извлечения никеля обсуждаемым методом от продолжительности, состава раствора и расхода серной кислоты.

Результаты сравнительных опытов показали, что при прочих равных условиях извлечение никеля в раствор в сравнении с обычным вариантом выщелачивания может быть увеличено на 20–25% и в пределе достигает 85–90%.

Другой особенностью предлагаемого метода является резкое сокращение продолжительности выщелачивания и соответствующие энергетические затраты.

Известные примеры аппаратурного оформления электрофизической активации химических процессов делают предлагаемую технологию достаточно реальной.

ELECTROPHYSICAL ACTIVATION OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF OXIDIZED NICKEL ORE IN THE URAL REGION

Polygalov S.E., Sokolov L.V., Kolmachikhina O.B., Lobanov V.G.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin»

Oxidized nickel ores (ONO), due to the peculiarities of the mineralogical composition, do not lend themselves to enrichment by traditional methods, which is the reason for the low efficiency of pyrometallurgical processing of this raw material. The known hydrometallurgical technologies as applied to the initial, very poor raw materials with a nickel content of 0.5 to 1.4%, also do not provide the required profitability and have not received practical application. Taking into account the large reserves of the ONO of the Ural region, estimated at 1.5 million tons, the search for alternative technologies is relevant.

Nickel leaching is the pivotal and economically defining operation of ONO hydrometallurgical processing. Most often, a sulfuric acid solution is considered as a leaching system. Intensification of this stage makes it possible to speed up the process and more completely transfer nickel into solution. The paper considers the results of studies aimed at activating the leaching of nickel from the ONO of the Urals using electrophysical methods.

The experiments were carried out in an installation mounted on the basis of a household high-frequency emitter. An open-type reactor with a volume of 0.3 dm^3, made of fluoroplastic, was installed in the zone of maximum radiation intensity; the reaction mixture was stirred with a glass overhead stirrer. The pulp with the specified characteristics was loaded into the reactor, installed in the zone of action of the emitter, stirring was switched on, and subjected to processing for a specified time. The duration of the experiments varied from 2 to 20 minutes.

The aim of the research was:

– to identify the expected positive effect of electrophysical impact on the leaching of nickel from the ONO;
– to evaluate the dependence of the degree of extraction of nickel by the discussed method on the duration, composition of the solution and the consumption of sulfuric acid.

The results of comparative experiments showed that, other parameters being equal, the extraction of nickel into solution in comparison with the conventional leaching option can be increased by 20–25% and reaches as high as 85–90%.

Another feature of the proposed method is a sharp reduction in the duration of leaching and the corresponding energy costs.

The well-known examples of the instrumental design of the electrophysical activation of chemical processes make the proposed technology quite realistic.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Абикак Е.Б., Кенжалиев Б.К., Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Касымжанова А.К.

АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Новизной разработанной технологии для переработки пиритных огарков, является проведение предварительной химической активации в растворе гидрокарбоната натрия.

Исходным сырьем для исследований использована представительная проба пиритных огарков полученных на сернокислотном производстве Целинного горно-химического комбината Республики Казахстан.

В результате химической активации пиритных огарков в растворе гидрокарбоната натрия произошли изменения исходного фазового состава и уменьшилось содержание примесных компонентов P_2O_5, SO_3 и As_2O_3. В зависимости от температуры, продолжительности, отношения Ж:Т и концентрации $NaHCO_3$ выбран оптимальный режим активации. Для определения влияния факторов на показатели активации провели исследование зависимости изменения фазового состава от температуры, отношения Ж:Т, концентрации гидрокарбоната натрия и продолжительности. Методом полнофакторного планирования экспериментов построена математическая модель процесса.

Определены оптимальные условия выщелачивания пиритных огарков после химической активации в растворе серной кислоты.

Нейтрализацию до pH 3,7 проводили для осаждения из раствора трехвалентного железа. В этих условиях совместно с железом в осадок из раствора частично перешли фосфор, мышьяк и селен.

При pH 5,46 в осадок нейтрализации из раствора выделились железо, фосфор и остатки мышьяка.

Нейтрализация до pH 9,7 проведена с учетом pH полного осаждения цинка и меди. В результате получен концентрат цветных металлов с содержанием, мас. %: CuO 6,4; ZnO 12,55. Выход концентрата составил 8,5% от общего количества осадков нейтрализации или 1,5 % от исходной массы пиритных огарков. Выход осадков нейтрализации при pH 5,46 составил 2,1 %, при pH 9,7 – 14,2%.

Из полученных результатов следует, что нейтрализацию для выделения примесей Fe_2O_3, P_2O_5 и As_2O_3 и получения концентрата цветных металлов следует проводить в две стадии до pH 5,46 и 9,7.

COMPREHENSIVE PROCESSING OF PYRITE CUTTERS TO PRODUCE A CONCENTRATE OF NON-FERROUS METALS

Abikak E.B., Kenzhaliyev B.K., Gladyshev S.V., Abdulvaliyev R.A., Kassymzhanova A.K.

JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

The novelty of the developed technology for the processing of pyrite cinders is the preliminary chemical activation in a solution of sodium bicarbonate.

A representative sample of pyrite cinders obtained at the sulfuric acid production of the Tselinny Mining and Chemical Combine of the Republic of Kazakhstan was used as the initial raw material for the research.

As a result of the chemical activation of pyrite cinders in the sodium bicarbonate solution, the initial phase composition changed and the content of impurity components P_2O_5, SO_3, and As_2O_3 decreased. The optimal activation mode is selected depending on the temperature, duration, ratio W: S and concentration of $NaHCO_3$. To determine the influence of factors on the activation indices, a study was made of the dependence of the change in the phase composition on temperature, the ratio W: T, the concentration of sodium bicarbonate and the duration. A mathematical model of the process was built by the method of full-factor planning of experiments.

The optimal conditions for the leaching of pyrite cinders after chemical activation in a sulfuric acid solution have been determined.

Neutralization to pH 3.7 was carried out to precipitate ferric iron from the solution. Under these conditions, together with iron, phosphorus, arsenic, and selenium were partially transferred from the solution to the precipitate.

At pH 5.46, iron, phosphorus, and arsenic residues were precipitated from the solution into the neutralization precipitate.

Neutralization to pH 9.7 was carried out taking into account the pH of complete precipitation of zinc and copper. The result is a concentrate of non-ferrous metals with a content, wt. %: CuO 6.4; ZnO 12.55. The concentrate yield was 8.5% of the total amount of neutralization precipitates or 1.5% of the initial mass of pyrite cinders. The yield of neutralization precipitates at pH 5.46 was 2.1%, at pH 9.7 – 14.2%.

From the results obtained, it follows that neutralization to isolate impurities Fe_2O_3, P_2O_5 and As_2O_3 and obtain a concentrate of non-ferrous metals should be carried out in two stages to pH 5.46 and 9.7.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НАВОИЙСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Туресебеков А.Х.[1], *Шарипов Х.Т.*[2], *Шукуров Ш.Р.*[1]

[1]Институт геологии и геофизики Госкомгеологии РУз
[2]Институт общей и неорганической химии АН РУз (Узбекистан)

В результате минералого-технологического картирования хвостов обогащения золото-извлекательных фабрик (ГМЗ-4) и (ЦКВЗ-3) НГМК были отобраны технологические пробы для проведения технологических испытаний.

Техногенные руда и промпродукты, технологического передела были детально изучены различными методами исследований микроскопией, спектральный, пробирные анализы, масспектрометрия, микрозондирование, растровая электронная микроскопия.

Усредненные пробы подверглись дроблению, истиранию, ситованию. Отбор пробы на лабораторные технологические испытания в количестве 100 кг.

Исследования техногенных отходов (отвалы забалансовых руд и хвосты золото-извлекательного производства Навоинского горно-металлургического комбината (НГМК) проводились с целью изучения возможности доизвлечения из них драгметаллов и других ценных компонентов).

Матрица отходов по данным минералогических и химических исследованияй представляют в основном Si>Ae>Na>K>Ca>Mg>Te> S>As геохимическую систему или силикатно-алюмосиликатно-карбонатно-оксидно-сульфидную минеральную систему.

Сульфидные минералы представлены в основном пиритом и арсенопиритом. Самородное золото в виде тонкодисперсных включений присутствуют в хвостах извлекательных фабрик ГМЗ-4 и ЦКВ- 3. «Невидимое» упорное золото установлено во всех отходах, входящих в состав пирита и арсенопирита до 0,71%, которые интенсивно окисленные.

По данным пробирного и масспектрического анализа содержание золота и серебра в отходах колеблется (от 0,63 до 1 8г/т) и (0,4 -2,1% г/т).

Технологические исследования отходов проводились с применением гравитиционного метода (гравитационного стол марки зокс) в Институте минерально-сырьевых ресурсов (отходы, измельчение, концентрационный стол, перечистка на столе, получение гравиаконцентрата, промпродукты и хвоста гравитации) и на центрабежком концентраторе марки ИТОМАК КГ-0_3 и магнитном барабанном сепараторе (МБС-ЛМ1) для работы с суспензиями водного раствора с содержанием сухих веществ ½. Эксперименты по обогащению отходов золотоизвлекательных фабрик проводили в лаборатории СП «Евроазиянвест».

По данным комбинированной технологии: обогащение на центробежном концентраторе «ИТОМАК» с получением концентрата и дальнейшей доводкой данного концентрата на гравитационном столе, были получены следующие результаты.

Содержание золота в концентратах, полученных из отходов НГМК на центрабежном концентраторе “ИТОМАК” колеблется от 0,9 до 2,5 г/т, серебра (от 5 до 27 г/т), где извлечение составило от 7 до 34%, серебра от 7 до 22% соответственно. После доводки полученного на цетробежном концентраторе концентрата на гравитационном столе, содержание золота составило (от 7,8 до 21,8 г/т), серебра (от 5 до 44 г/т). При этом извлечение золота составило (от 29 до 70%), серебра (3–24%). Кроме золота и серебра в концетратах полученных комбинированным путем присутствуют высокие содержания вольфрама <0,92 %], Bi (до 103 г/т), Cu (до 0,25%), Zn (до 0,13 %, Se (до 124 г/т), Mo от 64 до 300 г/т.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR ENRICHMENT OF TECHNOGENIC WASTE GOLD PRODUCTION PRODUCTION OF THE NAVOIYSK MINING AND METALLURGICAL COMBINE

Turesebekov A.Kh.[1], *Sharipov Kh.T.*[2], *Shukurov Sh.R.*[1]

[1]Institute of Geology and Geophysics of the State Committee for Geology of the Republic of Uzbekistan
[2]Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (Uzbekistan)

As a result of the mineralogical and technological mapping of the tailings of the concentration of gold-extracting factories (GMZ-4) and (TsKV3-3) NMMC, technological samples were taken for technological tests.

Technogenic ore and middlings, technological conversion were studied in detail by various research methods, microscopy, spectral, assay analyzes, mass spectrometry, microprobe, scanning electron microscopy.

The averaged samples were crushed, abraded, and sieved. Sampling for laboratory technological tests in the amount of 100 kg.

Investigations of man-made waste (dumps of off-balance ores and tailings of the gold-extracting production of the Navoi Mining and Metallurgical Combine (NMMC) were carried out in order to study the possibility of additional recovery of precious metals and other valuable components from them).

According to mineralogical and chemical studies, the waste matrix is mainly Si> Ae> Na> K> Ca> Mg> Te> S> As reochemical system or silicate-aluminosilicate-carbonate-oxide-sulfide mineral system.

Sulfide minerals are mainly represented by pyrite and arsenopyrite. Native gold in the form of finely dispersed inclusions is present in the tailings of the extraction plants GMZ-4 and TsKV-3. “Invisible” refractory gold is found in all wastes included in the composition of pyrite and arsenopyrite up to 0.71%, which are intensely oxidized.

According to assay and mass spectral analysis, the content of gold and silver in waste varies (from 0.63 to 18 g / t) and (0.4 to 2.1% g / t).

Technological studies of waste were carried out using the gravity method (gravity table of Zox brand) at the Institute of Mineral Resources (waste, grinding, concentration table, cleaning on the table, obtaining a gravity concentrate, middlings and gravity tail) and on a centrifugal concentrator of the ITOMAK KG-03 brand and magnetic drum separator (MBS-LM1) for working with suspensions of an aqueous solution with a dry matter content of ½. Experiments on the enrichment of waste from gold recovery factories were carried out in the laboratory of the JV “Euroaziyanvest”.

According to the combined technology: enrichment on a centrifugal concentrator “ITOMAK” with obtaining a concentrate and further refinement of this concentrate on a gravity table, the following results were obtained.

The content of gold in concentrates obtained from the wastes of the NMMC at the centrifugal concentrator “ITOMAK” ranges from 0.9 to 2.5 g / t, silver (from 5 to 27 g / t), where the recovery ranged from 7 to 34%, Silver from 7 to 22%, respectively. After finishing the concentrate obtained on the centrifugal concentrator on the gravity table, the gold content was (from 7.8 to 21.8 g / t), silver (from 5 to 44 g / t), while the gold recovery was (from 29 to 70%), silver (3-24%). In addition to gold and silver, the concentrates obtained by the combined method contain high contents of tungsten <0.92%], Bi (up to 103 ppm), Cu (up to 0.25%), Zn (up to 0.13%, Se (up to 124 ppm), Mo from 64 to 300 ppm.

СПОСОБ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН ОТ КОРРОЗИИ И АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА

Дизер О.А.[1], *Лобанов В.Г.*[1], *Третьяк М.А.*[1], *Дизер Е.А.*[2]

[1]ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
[2]ООО Ланквитцер, г. Москва, Россия

Химическая коррозия и абразивный износ являются серьёзной проблемой эксплуатации гидрометаллургического и обогатительного оборудования. Рабочие поверхности реакторов, насосов, трубопроводов, флотомашин, концентраторов и др. устройств подвергаются воздействию минеральных частиц, присутствующих в пульпе, и воздействию химических реагентов. В частности, сильному воздействию коррозии и износу подвергаются поверхности флотационных машин в зоне аэрации.

Наиболее распространенным решением данной проблемы является гуммирование – футеровка внутренних поверхностей флотомашины и импеллеров резиной. Данный прием весьма дорог, кроме того, дезинтегрированная резина загрязняет продукты флотации. Представляет интерес поиск технических решений, сочетающих устойчивость к абразивному воздействию, химической коррозии и экономически более привлекательными в практическом использовании.

Одним из таких вариантов может стать эпоксидная грунт-эмаль «EvoProtect 132» компании Lankwitzer. Данная грунт-эмаль хорошо зарекомендовала себя в качестве износостойкого покрытия в пищевой, строительной, мусороперерабатывающей и др. промышленностях. Для установления целесообразности применения данного покрытия во флотомашинах была проведена серия экспериментов в нейтральной (pH=7) и щелочной (pH=13) средах.

Лабораторные эксперименты по изучению абразивного изнашивания грунт-эмали «EvoProtect 132» проводили в стеклянном стакане объемом 5 дм^3, продолжительностью 10, 20 и 30 суток. Четыре стальные пластины (Сталь 3) размером 50x50 мм, покрывали грунт-эмалью по методике производителя, закрепляли в стакане на уровне условной зоны аэрационного узла. В качестве абразивного материала использовался песок крупностью +0,1 мм, соотношение песка к воде составляло 1:3, перешивание осуществлялось при помощи верхнеприводной мешалки фирмы Cat R-100C, вращающейся со скоростью 450 об/мин. Пред началом эксперимента каждую пластину взвешивали на весах Ohaus PA214C. После этого пластины помещали в стакан, заливали воду, добавляли песок и включали перемешивание. При проведении опытов в щелочной среде pH доводился до необходимого значения и поддерживался при помощи извести, замеры проводили каждые сутки pH-метром Hanna HI 9124. По окончании эксперимента, пластины промывали, сушили в течение суток при 80°C в сушильном шкафу ШС-80-02, затем взвешивали, за результат принимали максимальное значение уменьшения массы образцов (таблица 1). В этих опытах принималось, что абразивному износу подвергается как собственно покрытие, так и основа при разрушении покрытия.

Таблица 1.

Результаты изучения абразивного изнашивания эпоксидной грунт-эмали «EvoProtect 132»

Среда	Уменьшение массы грунт-эмали, %		
	10 сут.	20 сут.	30 сут.
Нейтральная	0	0	0
Щелочная	0,074	0,112	0,163

Экстраполирование полученных результатов позволило спрогнозировать уменьшение массы полимерного покрытия в щелочных средах на 16 % за 10 лет эксплуатации. Учитывая полученные результаты и меньшую себестоимость покрытия, по сравнению с гуммированием, эпоксидная грунт-эмаль «EvoProtect 132» может быть использована в качестве защитного покрытия внутренних поверхностей флотационных машин от химического и абразивного воздействия.

METHOD FOR PROTECTING THE INNER SURFACES OF FLOTATION MACHINES AGAINST CORROSION AND ABRASIVE WEAR

Dizer O.A.[1], *Lobanov V.G.*[1], *Tretiak M.A.*[1], *Dizer E.A.*[2]

[1]«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Yekaterinburg, Russia
[2]LLC Lankwitzer, Moscow, Russia

Chemical corrosion and abrasive wear are serious problems in the operation of hydrometallurgical and processing equipment. The working surfaces of reactors, pumps, pipelines, flotation machines, concentrators and other devices are exposed to mineral particles present in the slurry and chemical reagents. In particular, the surfaces of flotation machines in the aeration zone are exposed to strong corrosion and wear. The most common solution to this problem is gumming - lining the inner surfaces of the cell and impellers with rubber. This technique is very expensive; moreover, disintegrated rubber contaminates the flotation products. It is interested to search for technical solutions that combine resistance to abrasion, chemical corrosion and that are more economically attractive in practical usage.

One of these options could be the epoxy primer “EvoProtect 132” by Lankwitzer. This primer enamel is well established as a wear-resistant coating in food, building, waste recycling, and other industries. To establish the feasibility of this coating in flotation machines, a series of experiments were carried in a neutral (pH = 7) and alkaline (pH = 13) environment.

Laboratory experiments to study abrasive wear of soil-enamel EvoProtect 132 were carried out in a 5 dm^3 glass beaker for 10, 20 and 30 days. Four steel plates (Steel 3) with a size of 50x50 mm, covered with a primer-enamel according to the manufacturer’s method, were fixed in a glass at the level of the conditional zone of the aeration unit. Sand with a grain size of +0.1 mm was used as an abrasive material, the ratio of sand to water was 1:3, mixing was carried out using a Cat R-100C overhead stirrer rotating at a speed of 450 rpm. Before the experiment, each plate was weighed on an Ohaus PA214C balance. After that, the plates were placed in a glass, water was poured, sand was added, and stirring was turned on. When carrying out experiments in an alkaline invironment, the pH was brought to the required value and maintained with lime, measurements were carried out every day with a Hanna HI 9124 pH meter. At the end of the experiment, the plates were washed, dried for a day at 80°C in a ShS-80-02 drying oven, then weighed. The result was taken as the maximum value of the decrease in the mass of the samples (table 1). In these experiments, it was assumed that both the coating itself and the base are subjected to abrasive wear when the coating is destroyed.

Table 1.

The results of the study of abrasive wear of epoxy primer-enamel "EvoProtect 132"

Environment	Reducing the mass of the primer-enamel, %		
	10 days	20 days	30 days
Neutral	0	0	0
Alkaline	0,074	0,112	0,163

Extrapolating the results obtained made it possible to predict a decrease in the weight of the polymer coating in alkaline media by 16% over 10 years of operation. Considering these results and lower cost coating, compared to the rubberizing epoxy primer enamel "EvoProtect 132" can be used as a protective coating the inner surfaces of flotation machines from chemical and abrasive influences.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВЫХ ГРУПП ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ АО «АГМК»

Вохидов Б.Р.[1], *Хасанов А.С.*[2]

[1]Навоийский государственный горный институт, г. Навои, Узбекистан
[2]АО «АГМК» (Алмалыкский горно-металлургический комбинат), г. Алмалык, Узбекистан

Республика Узбекистан обладает надежной сырьевой базой для извлечения и производства целого ряда благородных, редких и рассеянных металлов. Часть из них концентрируется в самостоятельных месторождениях, как, например, медь и молибден, другие могут извлекаться в качестве попутных компонентов из месторождений меди, полиметаллов урана и других полезных ископаемых. В Узбекистане основные запасы платины, палладия, родия и радиогенные изотопа осмия – 187 имеются в медно-порфировых месторождениях Алмалыкского рудного района. В Чаткало-Кураминском регионе известны проявления габброидного магматизма и связанных с ними МПГ(-чаще всего палладий, платина и родий). Благородные металлы, равномерно распределены в черновой металлической меди, при растворении анода они могут переходить в раствор. При этом переход платины и палладия не превышает 0,5%, родия – 1,7–2,5%. Таким образом, электролитическое рафинирование меди обеспечивает высокое извлечение палладия, платины, родия, а использование операции цементации никелевым порошком повышает извлечение рутения, иридия и осмия.

Исследование отработанных электролитов с цель получение платиноидов, в частности, платина, палладия и родия была проведено МПЗ АО «АГМК» в результате чего пришлось обследовать множество процессов предназначенные комплексное извлечения платиновых металлов из электролитных растворов. Среди них оптимальными операциями является следующего порядка:

– накопление платина-палладиевых растворов после электролиза золота, содержание платина и палладий в растворе составляет более >100 mg/dm^3 и они находятся в хлоридных соединениях: $PtCl_2$ и $PdCl_2$;
– сбросные растворы электролита после электролиза золота с концентрацией платины 10–80 mg/dm^3 окисляются с перекисью водорода, при этом $PtCl_2$ переходит $PtCl_4$;
– осаждение палладия тиомочевинного комплекса в тиомочевинном растворе, фильтрация продукта, обжиг кека при 500–600°C. При этом время обжига составляло 2–3 часов, где полученный продукт подвергается восстановлению раствором гидразина. Восстановленный продукт направляется на отмывку дистиллированной водой, после чего сушится при температуре 100–120°C и растворяется в царской водке.

С увеличением продолжительности степень растворимость металлов повышается, так как царско-водочного выщелачивания Pd и Pt связано с кинетикой растворимости. Видно, что степень растворения Pd высокое чем степень растворимости Pt. Это объясняют, что общие извлечения палладия высокий чем у платины. Также основной влияющий параметр на растворимость является концентрация раствора, расход царской водке и продолжительность процесса растворения. Экспериментально определено, что при увеличении время царско-водочного растворение повышается расход раствора, в результате чего концентрация палладия в растворе соответственно увеличивается и составляется на 200 g/dm^3 при 120 минут продолжительности процесса с расходом реагента 2 л на 100 палладиевого продукта. Селективными методами из раствора извлекаем платины. С этой целью выбрано именно селективный осаждающий реагент хлорида аммония, которая осаждает из раствора только платины, при этом палладий остается в растворе. Осаждённый палладий направляется на прокалку. После прокалки полученный платиновый порошок истирается вручную и промывается 35%-ной азотной кислотой для удаления примесей. Затем отмывается дистиллированной водой и направляется на сушку в результате чего получаем платиновой порошок с читотой 98,00–99,00%.

Способ пригоден и с экологической точки зрения, так как образующиеся кислые фильтраты нейтрализуются раствором щелочи или щелочными фильтратами, полученными при восстановлении палладия до металла муравьиной кислотой или солянокислым гидразином. Внедрение данной технологии несомненно дает положительный экономический эффект благодаря получению драгоценного платины и палладия, также дополнительному извлечению родия и улучшает экологическую обстановку в местах скопления техногенных отходов.

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF METALS OF PLATINUM GROUPS FROM MAN-GENERAL RAW MATERIALS OF JSC «AGMK»

Vohidov B.R.[1], *Khasanov A.S.*[2]

[1]Navoi State Mining Institute, Navoi, Uzbekistan
[2]JSC «AGMK» (Almalyk mining and metallurgical plant), Almalyk, Uzbekistan

The Republic of Uzbekistan possesses a reliable raw material base for the extraction and production of a number of noble, rare and trace metals. Some of them are concentrated in independent deposits, such as copper and molybdenum, others can be extracted as associated components from deposits of copper, uranium polymetals and other minerals. In Uzbekistan, the main reserves of platinum, palladium, rhodium and the radiogenic isotope of osmium – 187 are found in the porphyry copper deposits of the Almalyk ore region. In the Chatkal-Kuramin region, manifestations of gabbroid magmatism and associated PGMs (most often palladium, platinum and rhodium) are known. Precious metals, evenly distributed in blister metallic copper, when the anode dissolves, they can go into solution. In this case, the transition of platinum and palladium does not exceed 0.5%, rhodium – 1.7–2.5%. Thus, the electrolytic refining of copper provides a high recovery of palladium, platinum, rhodium, and the use of the cementation operation with nickel powder increases the recovery of ruthenium, iridium, and osmium.

The study of spent electrolytes for the purpose of obtaining platinum-group metals, in particular, platinum, palladium and rhodium, was carried out by the MPZ JSC "AGMK", as a result of which it was necessary to examine many processes intended for the complex extraction of platinum metals from electrolyte solutions. Among them, the optimal operations are of the following order:

– accumulation of platinum-palladium solutions after electrolysis of gold, the content of platinum and palladium in solution is more than> 100 mg / dm3 and they are in chloride compounds: $PtCl_2$ and $PdCl_2$;
– waste electrolyte solutions after electrolysis of gold with a platinum concentration of 10–80 mg / dm^3 are oxidized with hydrogen peroxide, while $PtCl_2$ passes over to $PtCl_4$;
– precipitation of palladium thiourea complex in thiourea solution, product filtration, cake roasting at 500–600°C. In this case, the firing time was 2–3 hours, where the resulting product is subjected to reduction with a hydrazine solution. The recovered product is sent for washing with distilled water, after which it is dried at a temperature of 100–120°C and dissolved in aqua regia.

With an increase in duration, the degree of solubility of metals increases, since aqua-aqua leaching of Pd and Pt is associated with the kinetics of solubility. It is seen that the degree of dissolution of Pd is higher than the degree of solubility of Pt. This explains that the overall recovery of palladium is higher than that of platinum. Also, the main influencing parameter on the solubility is the concentration of the solution, the consumption of aqua regia and the duration of the dissolution process. It was experimentally determined that with an increase in the time of aqua-vodka dissolution, the consumption of the solution increases, as a result of which the concentration of palladium in the solution increases accordingly and is equal to 200 g/dm^3 at 120 minutes of the duration of the process with the consumption of the reagent 2 liters per 100 palladium product. We extract platinum from the solution by selective methods. For this purpose, a selective precipitating reagent of ammonium chloride was chosen, which precipitates only platinum from solution, while palladium remains in solution. The precipitated palladium is sent for calcination. After calcination, the resulting platinum powder is rubbed by hand and washed with 35% nitric acid to remove impurities. Then it is washed with distilled water and sent to drying, as a result of which we obtain platinum powder with a clarity of 98.00–99.00%.

The method is also suitable from an environmental point of view, since the resulting acidic filtrates are neutralized with an alkali solution or alkaline filtrates obtained during the reduction of palladium to metal with formic acid or hydrochloric acid hydrazine. The introduction of this technology undoubtedly gives a positive economic effect due to the production of precious platinum and palladium, as well as the additional extraction of rhodium, and improves the environmental situation in the places of accumulation of industrial waste.

О РОЛИ «ИНЕРТНЫХ» ИОНОВ В НЕКЛАССИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ НУКЛЕАЦИИ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Лихацкий М.Н., Карасев С.В., Михлин Ю.Л.

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

Наночастицы благородных металлов в силу ряда особых свойств находят широкое применение в каталитических, аналитических, биомедицинских и пр. приложениях. С обилием работ по синтезу наночастиц, в том числе с эмпирически найденными факторами контроля, сосуществует неполное и недостаточное понимание механизмов формирования частиц при восстановлении из водных растворов (хлоро)комплексов. В частности, применительно к давно известному синтезу наночастиц золота методом Туркевича, в основе которого лежит восстановление золота из водного раствора $HAuCl_4$ цитратом натрия в нейтральной среде, найден ряд фактов, находящихся в остром противоречии с классическим механизмом нуклеации, который включает в себя длительную стадию преднуклеации, быструю и гомогенную нуклеацию и последующий рост зародышей твердой фазы. После смешивания реагентов наблюдается ряд переходов окраски (бесцветный-серый-синий-темно-фиолетовый-ярко красный). На изображениях ПЭМ образцов, приготовленных из аликвот таких растворов, обнаруживаются растущие частицы золота, «склеенные» аморфным золотом в «червячные» наноструктуры. Наши исследования методами динамического рассеяния света (DLS), малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) и атомно-силовой микроскопии (AFM) показали, что нуклеация и рост наночастиц пространственно ограничены жидкими промежуточными структурами, включающими в себя глобулы диаметром 30–50 нм при конечном среднем диаметре наночастиц ≈20 нм, ассоциированные в процессе роста и «разбегающиеся», видимо, за счет электростатического отталкивания после адсорбции цитрат-ионов, в конце процесса, с образованием «изолированных» частиц красного золя.

Основной целью настоящей работы было выяснение отклика жидких субмикронных структур и влияния на маршрут нуклеации и роста наночастиц ряда сторонних ионов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) в процессах восстановления тетрахлороаурат- и гексахлороплатинат-ионов цитратом тринатрия и сульфидом натрия в водных растворах.

В типичном эксперименте в стеклянном стакане при перемешивании рабочий раствор хлорокомплексной кислоты ($HAuCl_4$, либо H_2PtCl_6) нагревали совместно с внесенной сторонней солью ($CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) до 70ºС, далее в условиях термометрического и pH-метрического контроля прибавляли 0,05 М раствор цитрата натрия, и, порциями до достижения pH≈6,7–6,8, 0,1М раствор NaOH. Конечная концентрация благородного металла в растворе составляла 0,33 мМ; молярное отношение [цитрат]/[благородный металл] фиксировали на значении 5:1. Молярное отношение [сторонний металл]/[благородный металл] в серии экспериментов варьировали в диапазоне 0,01-0,4. Аликвоты реакционного раствора, отбирали в пробирки, и после охлаждения на ледяной бане в течение 1 минуты, переносили в кюветы для получения оптических спектров поглощения в УФ- и видимой области (с помощью прибора спектрометра Shimadzu 3600), а также с помощью фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе ZetaSizer Nano (Malvern). Каплю реакционного раствора наносили на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (далее – пирографит), оставляли высохнуть на воздухе и изучали с помощью РФЭС.

Обнаружено, что ускоряющее действие ионных форм Cu(I) в реакции цитратного восстановления $HAuCl_4$ сопровождается формированием интермедиатов Au_xCu_y, вероятно, типа тонких частиц сплава, которые в процессе кристаллизации либо формируют ядро укрупняющихся наночастиц, и/или трансформируется в сплошные наночастицы золота. Полагаем, что каталитическое окисление цитрата в присутствии комплекса Cu(I), в сочетании с инертностью хлорокомплексов Pt(IV) замедляет, либо делает невозможным восстановление Pt из H_2PtCl_6.

В экспериментах по изучению влияния добавки $CuSO_4$ на процесс восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия установлено, что в системе образуются наночастицы CuS, при этом субмикронные «плотные капли», обогащенные соединениями $Au_xS_y{\cdot}zH_2O$, укрупняются, однако, образования композитов не обнаружено.

ON A ROLE OF "INERT" IONS IN NON-CLASSICAL MECHANISM OF AU AND PT NUCLEATION PROCESS IN AQUEOUS MEDIA

Likhatski M.N., Karasev S.V., Mikhlin Yu.L.

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Due to a series of specific features, noble metal nanoparticles are widely used in a range of applications such as catalysis, sensors, biomedicine etc. In contrast to a plenty of papers considering nanoparticle syntheses, including those experimentally found control factors, the mechanisms of particles formation in the course of corresponding (chloro)complexes reduction in aqueous solution are poor understood. Particularly, for well-known gold nanoparticles synthesis via Turkevich method based on $HAuCl_4$ reduction by sodium citrate at neutral pH, a series of experimental findings were published which are in strong disagreement with the classical nucleation theory implying long-term pre-nucleation stage following by burst nucleation and slow particle's growth. After the reagents mixing, a few color transitions were observed (yellow-colorless-grey-blue-deep-violet-ruby red). TEM images exhibit enlarging gold nanoparticles associated into worm-like nanostructures by some amorphous gold. Our DLS-, SAXS- and AFM-data revealed that nanoparticle nucleation and growth are spatially confined by intermediary quasi-liquid structures, including globules ~30–50 nm in diameter, which finally dissociate into isolated nanoparticles ~20 nm in diameter via electrostatic repulsion due to citrate-ions sorption.

The work was aimed at an effect of "inert" ions (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) on liquid intermediary species arising in citrate and sulfide reduction of tetrachloroaurate- and hexachloroplatinate-ions in aqueous solutions.

In typical experiment, under agitation a predetermined volume of solution containing chlorocomplex acid ($HAuCl_4$ or H_2PtCl_6) and "inert" electrolyte ($CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) was heated to 70ºC. After that, a portion of 0.05 M trisodium citrate solution was quickly added. Then, under pH- and thermal control, 0.1 M NaOH solution was introduced to adjust pH value to 6.7–6.8. The noble metal molar concentration was 0.33 mM. The [citrate]/[noble metal] molar ratio was fixed to 5:1, with the ["inert" ion]/[noble metal] ratio was varying in range of 0.01–0.4. Test cuvettes with portions of reaction solutions were put into an ice bath for 1 minute, and transferred into Shimadzu 3600 UV-vis-near-IR spectrometer camera to acquire spectra. DLS data were acquired with ZetaSizer Nano ZS instrument (Malvern, UK). A drop of intermediary solution was put onto HOPG support, and, after drying in air, was examined by XPS.

An acceleration effect of Cu(I) ionic species on the citrate reduction of $HAuCl_4$ was revealed to be accompanied by the formation of Au_xCu_y compound, possibly, as ultrafine fusion particles, which could play a role of nucleation seeds, and/or to be transformed into solid gold nanoparticles. The oxidation of citrate-ions catalyzed with the Cu(I) complex species in combination with inertness of Pt(IV) chlorocomplexes is suggested to decelerate the reduction of Pt from H_2PtCl_6, or even makes it impossible.

In experimental investigation of $CuSO_4$ influence on the process of $HAuCl_4$ reduction by sodium sulfide, the formation of CuS nanoparticles was detected, with the submicron "dense droplet" intermediary species being enlarged, although, composite formation was not found.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЫЛИ

Саидахмедов А.А.

Навоийский государственный горный институт, г. Навоий, Узбекистан

В данном тезисе показана возможность эффективной автономной комплексной переработки тонкой пыли медеплавильного завода АО «Алмалыкский ГМК», как ресурсосберегающее и природоохранное мероприятие.

Для исследований использовали тонкую конвертерную пыль со средним содержанием компонентов: 31,56% Pb; 2,2% Cu; 14,7% Zn; 0,46% Fe; 0,65% SiO_2; 11,47% $S_{общ}$; 8,52% S_{SO4}; 0,33% MgO; 2,84% CaO; 0,19% Cd. В рамках данного исследования разработана новая технологическая схема для получения из тонкой конвертерной пыли очищенного карбоната свинца, приемлемого для производства металлического свинца без дополнительного рафинирования.

Сущность технологического процесса предоставляет собой кислое выщелачивание, двух стадийное солевое выщелачивание пыли, карбонизация из солевого раствора карбоната свинца, прокалка и восстановительная плавка карбоната свинца с получением металлического свинца.

Для выделения меди, цинка и железа в раствор проводили сернокислотное выщелачивание конверторной пыли с добавлением окислителя (марганцовый концентрат), с содержанием серной кислоты 80÷120 г/л в пульпе при температуре 60–90^{o}С в течении 2 часов, Т:Ж=1:3÷8 по разработанной технологической схеме.

В результате выщелачивания при заданном соотношении Т:Ж=1:3÷8 происходит нейтрализация серной кислоты от исходной концентрации 80÷120 г/л до значении рН 0,8-1 (30–35 г/л). По полученным данным, оптимальной является концентрация серной кислоты для полного перехода меди и цинка в раствор 110–125 г/л.

Из полученных данных видно, что при сернокислотном выщелачивании в более разбавленных пульпах повышение температуры положительно влияет на степень растворения меди, цинка в раствор и не способствует растворению свинца. Высокое извлечение меди и цинка в раствор при кислотном выщелачивании пыли с полным разделением свинца от примесей меди, цинка и железа достигнуто в присутствие окислителя оксида марганца.

После фильтрации осадок промывали водой до рН=5,5÷6,0 при температуре воды 80°С. Полученный раствор с содержанием меди 5 г/л и цинка 22,5 г/л является продуктивным раствором для извлечения цинка и меди.

Для извлечения свинца из кека проводили двух стадиальное солевое выщелачивание при концентрации натрия хлористого 250 и 150 г/л соответственно при температуре процесса 80–90°С. Продолжительность выщелачивания 2 часа на каждой стадии при соотношении Т:Ж=1:5. Для очистки хлорида свинца от нерастворённых компонентов пульпу подвергали фильтрацию.

В результате технологических и экспериментальных исследований определены оптимальные технологические показатели процесса выщелачивания. Карбонизацию свинца проводили с добавлением кальцинированной технической соды в среду pH до 8,5–9.

После карбонизации пульпа отфильтровывалась и раствор использовался как оборотный раствор. Полученный кек $PbCO_3$ прокаливали и получили глёт (PbO). Глёт с добавлением флюса и графита подвергли восстановительной плавке и получили металлический свинец с содержанием свинца 99,06%.

Анализ проведенных экспериментов позволяет сделать следующие выводы:

– при солевом выщелачивании кека в интервале температур от 60 до 80°С, отношении Т:Ж = 1:6 и продолжительности процесса от 2 до 4 часов кварц и благородные металлы в раствор не извлекаются;
– повышение температуры положительно влияет на степень растворения свинца при солевом выщелачивании;
– на основе научных исследований разработана технология переработки конвертерной пыли, которая позволяет повысить выход металлического свинца с высоким извлечением и наилучшими технико-экономическими и технологическими показателями.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность переработки конвертерной пыли с получением металлического свинца не ниже 99%.

RESEARCH OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING LEAD FROM CONVERTER DUST

Saidakhmedov A.A.

Navoi State Mining Institute, Navoi, Uzbekistan

This thesis shows the possibility of effective autonomous complex processing of fine dust of the copper smelting plant of JSC “Almalyk MMC”, as a resource-saving and environmental measure.

For research, we used fine converter dust with an average content of components: 31,56% Pb; 2,2% Cu; 14,7% Zn; 0,46% Fe; 0,65% SiO_2; 11,47% $S_{общ}$; 8,52% S_{SO4}; 0,33% MgO; 2,84% CaO; 0,19% Cd. Within the framework of this study, a new technological scheme was developed for obtaining purified lead carbonate from fine converter dust, which is acceptable for the production of metallic lead without additional refining.

The essence of the technological process is acid leaching, two-stage salt leaching of dust, carbonization from a salt solution of lead carbonate, annealing and smelting of lead carbonate to obtain metallic lead.

To isolate copper, zinc and iron into the solution, sulfuric acid leaching of converter dust was carried out with the addition of an oxidizer (manganese concentrate), with a sulfuric acid content of 80–120 g / l in the pulp at a temperature of 60–90°C for 2 hours, S: L = 1: 3 ÷ 8 according to the developed technological scheme.

As a result of leaching at a given ratio of S: L = 1: 3 ÷ 8, sulfuric acid is neutralized from the initial concentration of 80 ÷ 120 g / l to a pH value of 0.8–1 (30–35 g / l). According to the data obtained, the optimal concentration of sulfuric acid is for the complete transition of copper and zinc into a solution of 110–125 g / l.

From the data obtained, it can be seen that with sulfuric acid leaching in more dilute slurries, an increase in temperature has a positive effect on the degree of dissolution of copper and zinc into solution and does not contribute to the dissolution of lead. High extraction of copper and zinc into solution during acid leaching of dust with complete separation of lead from impurities of copper, zinc and iron was achieved in the presence of an oxidizing agent manganese oxide.

After filtration, the precipitate was washed with water to pH = 5.5 ÷ 6.0 at a water temperature of 80°C. The resulting solution with a copper content of 5 g / l and a zinc content of 22.5 g / l is a productive solution for the extraction of zinc and copper.

To extract lead from the cake, two-stage salt leaching was carried out at a sodium chloride concentration of 250 and 150 g / l, respectively, at a process temperature of 80–90°C. Duration of leaching is 2 hours at each stage at a ratio of S: L = 1: 5. To purify lead chloride from undissolved components, the pulp was subjected to filtration.

As a result of technological and experimental studies, the optimal technological parameters of the leaching process have been determined. Lead carbonation was carried out with the addition of soda ash to a pH of 8.5–9.

After carbonization, the pulp was filtered off and the solution was used as a circulating solution. The resulting cake $PbCO_3$ was calcined to obtain lint (PbO). Litter with the addition of flux and graphite was subjected to reduction melting and obtained metallic lead with a lead content of 99.06%.

An analysis of the experiments carried out allows us to draw the following conclusions:

– with salt leaching of cake in the temperature range from 60 to 80°C, the ratio S: W = 1: 6 and the duration of the process from 2 to 4 hours, quartz and noble metals are not extracted into the solution;
– an increase in temperature has a positive effect on the degree of dissolution of lead during salt leaching;
– on the basis of scientific research, a technology for processing converter dust has been developed, which makes it possible to increase the yield of metallic lead with high extraction and the best technical, economic and technological indicators.

Thus, the studies carried out have shown the fundamental possibility of processing converter dust to obtain metallic lead of at least 99%.

МЕТАЛЛОТЕРМИЯ КАК СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОЛОВА ИЗ ПРИРОДНОГО КАССИТЕРИТА

Тюшняков С.Н., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Сергеева С.В., Петрова С.А.

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Важнейшим оловосодержащим минералом, имеющим промышленное значение, является касситерит. Существует ряд методов получения олова из касситеритовых концентратов, среди которых наиболее широкое применение получил способ карботермического восстановления. Как развитие способа, предложено углетермическое восстановления касситеритового концентрата в расплаве солей Na_2CO_3 – $NaNO_3$. Известны и другие способы получения олова: щелочное сплавление оловянного концентрата с последующим выщелачиванием и извлечением олова из раствора; сульфидирование концентрата сульфатом натрия; водное выщелачивание плава с переводом тиосолей олова в раствор; перевод олова в летучие соединения (сульфиды, хлориды) с использованием хлорсодержащих солей или газообразного хлора.

Зачастую в оловянных рудах касситериту сопутствуют минеральные примеси редких тугоплавких металлов, что делает их при комплексной переработке сырьевым источником не только олова, но и, например, тантала, ниобия, вольфрама, титана и т.д. Как известно, в технологии редких тугоплавких металлов широко используют методы металлотермии, поэтому исследование поведения касситерита в условиях металлотермического (алюминий, кальций) восстановления представляет как теоретический, так и практический интерес.

Целью работы являлось изучение низкотемпературного фазообразования при металлотермическом восстановлении природного касситерита с использованием алюминия и его смесей или сплавов с кальцием.

В работе использовали образец природного минерала месторождения Сырымбет (Республика Казахстан), содержавший, масс. %: 60,0 Sn, 2,0 Si, 1,9 Fe, 0,72 Al, 0,16 Mo, 0,04 Mg, 0,03 S, 0,02 Cu, 0,02 Mn, 0,02 Ta, 0,01 Nb, 0,01 Ni. В качестве восстановителя опробовали порошковый алюминий марки ПА4, его смесь с кальцием и Ca-Al лигатуру (69,4 масс. % Ca).

Результаты исследований свидетельствуют о возможности получения олова и сопутствующих металлов, таких как железо и кремний, из природного касситерита путем металлотермического восстановления. Использование в качестве восстановителя алюминия позволяет при непрерывном нагреве до

1250°C получить и выделить олово в отдельную фазу, благодаря его низкой температуре плавления. Установлено, что расходы алюминия выше стехиометрического количества практически не влияют на температуры процесса восстановления, активно протекающего в интервале 1000–1150°C. При этом неполное восстановление кремния из кварца может способствовать получению более чистого по примесям олова и связыванию SiO_2 в шлакообразующие компоненты.

Комбинированные реагенты из кальция и алюминия также способны восстановить олово из касситерита до металла. Рассмотренные комбинации металлов-восстановителей с отношением Ca / Al (масс. %) от 0,20 до 2,27, при нагреве до 1200°C позволяют извлекать олово в продукты взаимодействия в виде металла, либо его сплава. Наиболее полное восстановление олова происходит при использовании Ca-Al лигатуры более легкоплавкой (535°C), чем алюминий и кальций, что сдвигает начало восстановительного процесса в область более низких температур. Еще одним преимуществом комбинированных восстановителей является образование в продуктах взаимодействия алюминатов кальция, имеющих более низкие температуры плавления, чем простые оксиды Al_2O_3 и CaO, что при практической реализации процесса позволит оптимизировать состав шлака путем рационального выбора соотношения Ca / Al в используемой лигатуре. Полученные результаты направлены на решение проблемы разработки научных основ новых экологически безопасных технологий комплексной переработки олово-редкометалльного сырья природного и техногенного генезиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24051_мк) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

METALLOTHERMY AS A METHOD FOR TIN EXTRACTION FROM NATURAL CASSITERITE

Tyushnyakov S.N., Gulyaeva R.I., Udoeva L.Yu., Sergeeva S.V., Petrova S.A.

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

Cassiterite is the most important tin-bearing mineral of industrial importance. Nowadays there exist a number of methods for tin obtaining from cassiterite concentrates, among which carbothermal reduction method has received the most widespread use. As a development of the method, carbothermic reduction of cassiterite concentrate in the Na_2CO_3 – $NaNO_3$ molten salts was proposed. There are other methods of tin obtaining: alkaline melting of tin concentrate with subsequent leaching and tin extraction from solution; sulfidation of the concentrate with sodium sulfate; water leaching of a smelt with transfer of tin thiosoles into solution; transfer of tin into volatile compounds (sulfides, chlorides) using chlorine salts or chlorine gas.

In tin ores cassiterite is often accompanied by mineral impurities of rare refractory metals, which makes them a raw material source during complex processing. It happens not only for tin, but also, for example, tantalum, niobium, tungsten, titanium, etc. It is known that metallothermy methods are widely used in rare refractory metals technology, so the study of the cassiterite behavior under conditions of metallothermic (aluminum, calcium) reduction is of both theoretical and practical interest.

The aim of the present work was to study low-temperature phase formation during metallothermic reduction of a natural cassiterite using aluminum and its mixtures or alloys with calcium.

A sample of a natural mineral from the Syrymbet deposit (Republic of Kazakhstan) which contained, wt. %: 60.0 Sn, 2.0 Si, 1.9 Fe, 0.72 Al, 0.16 Mo, 0.04 Mg, 0.03 S, 0.02 Cu, 0.02 Mn, 0.02 Ta, 0.01 Nb, 0.01 Ni was used in this work. The PA4 powdered aluminum, its mixture with calcium and a Ca-Al master alloy (69.4 wt. % Ca) were tested as a reducing agent.

Research results indicate the possibility of obtaining the tin and associated metals such as iron and silicon from natural cassiterite by metallothermic reduction. Application of aluminum as a reducing agent makes it possible to obtain and separate tin into a single phase when continuously heated to 1250°C due to its low melting point. It was found that aluminum consumption above the stoichiometric amount has practically no effect on the reduction process temperatures, which is actively proceeding in the range of 1000–1150°C. In this case, incomplete silicon reduction from quartz can contribute to obtaining the tin that is cleaner in terms of impurities and to SiO_2 binding in slag-forming components.

Combined calcium and aluminum reagents are also able to recover tin from cassiterite to metal. The considered combinations of reducing metals with a Ca / Al ratio (wt. %) from 0.20 to 2.27 when heated up to 1200°C allow tin to be extracted to the interaction products in the form of metal or its alloy. The most complete reduction of tin occurs when using the Ca-Al master alloy with a lower melting point (535°C) than aluminum and calcium, which shifts the beginning of the reduction process to a lower temperature range. Another advantage of combined reducing agents is the formation of calcium aluminates in the interaction products that have lower melting points than the simple oxides Al_2O_3 and CaO. This will allow the optimization of a slag composition by rational choice of a Ca / Al in the used master alloy during the practical implementation of the process. The obtained results aimed at solving the problem for the development of the scientific foundations for the new environmentally friendly technologies of the complex processing for tin-rare metal raw materials of natural and technogenic genesis.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-24051_mk) using the equipment of the Ural-M collective use center.

АВТОКЛАВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДИСТЫХ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

Гордеев Д.В., Фоменко И.В.

ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Современные технологии переработки упорного золота позволяют перерабатывать материал с минимальными потерями, однако переработка высокоуглеродистых материалов до сих пор представляет большую проблему для современной золотодобывающей промышленности из-за протекания процесса прег-роббинга. Одним из наиболее востребованных способов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов является автоклавное окисление. В автоклавной металлургии золота различают два вида прег-роббинга: первый проявляется во время автоклавного окисления, второй – в процессе цианирования автоклавного остатка.

Специалистами НИЦ «Гидрометаллургия» был разработан способ снижения сорбционной активности углеродистого вещества (УВ), который заключается в стимулировании окисления и пассивации его поверхности в ходе автоклавного окисления (АО) под действием азотной кислоты. В рамках данной работы было проведено исследование по оценке принципиальной возможности использования азотной кислоты в качестве вторичного окислителя при АО золотосодержащих концентратов двойной упорности.

В работе было протестировано 5 упорных концентратов различных месторождений с содержанием органического углерода от 0,5 до 3,6%, извлечение золота при стандартном автоклавном окислении которых (225°C, P_{O2} = 5 бар) варьируется от 70 до 90%.Эксперименты по АО состояли из двух этапов: в начале проводили полное окисление сульфидов кислородом, затем в автоклав подавался раствор азотной кислоты и проводили «переокисление» материала в течение 30 минут. Было выбрано 2 расхода азотной кислоты: 25 кг и 100 кг на тонну исходного концентрата. В нескольких экспериментах в исходную пульпу добавлялся хлорид-ион в количестве 20 мг/л для оценки его влияния на извлечение золота. Также были проведены опыты с «переокислением» материала без добавки HNO_3.

В целом добавка HNO_3 оказывает положительный эффект на основные показатели АО. Добавка 25 кг/т азотной кислоты способствовала повышению извлечения золота на 10–15%, добавка 100 кг/т HNO_3 оказывала более значительный эффект, прирост извлечения относительно базового достигал 20%. Содержание золота в хвостах цианирования снижалось в несколько раз: на низкоуглеродистых материалах в 2–3 раза, на высокоуглеродистых в 5–17 раз. Степень окисления (удаления) УВ при добавлении 100 кг/т HNO_3 достигала 85% (при базовом значении около 10%). В работе было показано, что извлечение золота прямо пропорционально зависит от степени удаления органического углерода. Примечательно, что для некоторых материалов эффект от добавки азотной кислоты существенно отличался. Для большинства концентратов азотная кислота способствовала окислению УВ и повышению извлечения золота до 98–99%, степень окисления УВ при этом достигала 85%. Однако на одном концентрате удалось удалить только 50% УВ при извлечении золота 99%. Это наблюдение еще раз доказывает то, что УВ каждого месторождения уникально по своим физическим и химическим свойствам.

Опыты при повышенном хлоридном фоне проводились как с добавкой (100 кг/т), так и без добавки HNO_3. Как и ожидалось, повышенное содержание хлорид-иона в пульпе АО оказало негативный эффект на извлечение золота в обоих случаях. Однако в опытах с добавкой азотной кислоты извлечение золота было на 10–20% выше. Очевидно, что оставшийся в материале после окисления с использованием HNO_3 углерод по-прежнему обладает сорбционной активностью, и добиться её полного подавления невозможно.

Полученные результаты доказали перспективность использования азотной кислоты в качестве окислителя/пассиватора поверхности УВ. Метод позволит минимизировать потери золота, связанные с автоклавным и цианидным прег-роббингом. Предложенная технология может быть успешно применена на современных автоклавных предприятиях, без существенных капитальных затрат. Разработанная технология является уникальной и защищена патентом РФ RU2732819.

TECHNOLOGY OF AUTOCLAVE PROCESSING OF CARBONACEOUS GOLD-BEARING CONCENTRATES USING NITRIC ACID AS A SECONDARY OXIDANT

Gordeev D.V., Fomenko I.V.

LLC Research Center «Hydrometallurgy», St. Petersburg, Russian Federation

Modern processing technologies of refractory gold make it possible to efficiently process material with minimal gold losses, however, processing of materials with high content of organic carbon is still a big problem for modern gold mining industry due to the phenomenon of pre-robbing. The pressure oxidation (POX) is one of the most popular ways to process sulfidic gold-bearing concentrates. There are two types of preg-robbing in the POX: the first appears during autoclave oxidation, and the second in process of cyanidation of autoclave residue.

Specialists of the SRC «Hydrometallurgy» have developed a method for reducing the sorption activity of a carbonaceous matter (CM), which consists in enhancing the oxidation and passivation of its surface under autoclave conditions under action of nitric acid. In this work a study was carried out to assess the fundamental possibility of using nitric acid as a secondary oxidant in the POX process of gold-bearing concentrates with high content of CM.

5 refractory concentrates from various deposits with an organic carbon content of 0.5 to 3.6% were tested in this work, gold recovery during standard autoclave oxidation of which (225° C, P_{O2} = 5 bar) varies from 70 to 90%. POX experiments consisted of two stages: at the first stage sulfides were completely oxidized with oxygen, then at the second stage a solution of nitric acid was fed into the autoclave, and the material was over-oxidized for 30 minutes. There were tested two consumptions of nitric acid: 25 kg and 100 per ton of the original concentrate. In several experiments, chloride ion was added to the initial slurry in an amount of 20 mg/L to determine its impact on gold recovery.

In general, addition of HNO_3 has a positive effect on the main POX indicators. The addition of 25 kg/t of nitric acid contributed to increasing gold recovery from 10 to 15%, the addition of 100 kg/t of HNO_3 had a more significant effect, the increase in recovery relative to the standard experiment reached by 20%. The gold content in cyanidation tailings decreased several times, on low-carbon materials by 2–3 times, on high-carbon materials by 5–17 times, the degree of CM oxidation (removal) with the addition of 100 kg/t HNO_3 reached by 85% (with a base value of 10%). In this work it was shown that gold recovery is directly proportional to the degree of organic carbon removal. It is noteworthy that for some materials the effect of addition of nitric acid was different.

For the most tested concentrates nitric acid enhanced the oxidation of CM and gold recovery reached up to 98–99%, while the degree of CM oxidation reached 85%. However, with one concentrate, only 50% of the CM was removed with 99% gold recovery. This phenomenon proves the fact that CM is unique in its physical and chemical properties for each material.

Experiments with an increased chloride background were carried out both with the addition (100 kg/t) and without the addition of HNO_3. As expected, the increased chloride ion content in POX slurry had a negative effect on gold recovery in both cases. However, in experiments with the addition of nitric acid, the recovery of gold was 10–20% higher. It is obvious that the remaining CM in the material still has sorption activity after oxidation with addition of HNO_3, and it is impossible to achieve its complete inhibition.

The obtained results proved the perspectivity of nitric acid as an oxidizing agent / passivator of the surface of CM. The method can significantly minimize losses associated with autoclave and cyanide pre-robbing. The proposed technology can be successfully applied at modern autoclave plants without significant CAPEX expenses. The developed technology is unique and protected by the Russian patent RU2732819.

ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СКОРЛУПЫ КОКОСОВОГО ОРЕХА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП

Астапчик С.В., Климанцев В.С., Проскурякова И.А.,
Ковалев С.В., Ковалев Е.В.

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

Активированный уголь на основе скорлупы кокоса представляет собой материал с высокой удельной площадью поверхности, что позволяет сорбировать ценные компоненты из технологических растворов.

Сырье для производства активированного угля разнообразно. Для компании АО «Полюс Красноярск» наибольший интерес представляют активированные угли, получаемые из скорлупы кокосового ореха, которые широко используются в золотодобыче в гидрометаллургических процессах «уголь в пульпе».

К активированному углю предъявляется ряд требований, обеспечивающих минимальный удельный расход сорбента, и, соответственно, минимально возможные потери золота вместе с разрушенным сорбентом с хвостами сорбционного выщелачивания.

Основными требованиями к сорбенту являются высокая механическая прочность, низкое содержание плоских частиц, требуемая крупность, влажность, насыпная плотность. Для постоянного обеспечения этих требований осуществляется регулярный входной контроль партий активированного угля.

Наиболее критичным требованием к сорбенту является механическая прочность, величина которой определяет потери золота с угольной пылью и мелочью в хвостах сорбционного выщелачивания, так как эти потери на сегодняшний день являются безвозвратными. Исследование сорбентов на данный показатель проводится в Компании по ГОСТ 16188-70, согласно которому для большинства сорбентов показатель прочности лежит в пределах 94–98%.

Содержание плоских частиц в активированном угле при использовании в производстве на операциях разделения сорбента и пульпы, а также грохочения угля сит с прямоугольными ячейками также обусловливает высокие потери золота с угольной мелочью. Для тестирования на этот показатель в исследовательском центре применяются сита с прямоугольным сечением ячеек. Как правило, массовая доля плоских частиц не должна превышать 1–2%.

Только после контроля вышеизложенных параметров при положительном решении выполняются исследования сорбционных характеристик активированного угля. Как правило, они включают в себя построение изотермы сорбции и исследование кинетики сорбции с применением технологических пульп действующего производства по разработанным методическим инструкциям.

Для сокращения накопления золота в незавершенном производстве предприятия уловленную золотосодержащую угольную мелочь перерабатывают или отправляют стороннему потребителю С ростом количества некондиционного сорбента возрастают и дополнительные убытки для предприятия.

На сегодняшний день на предприятиях компании в процессах сорбционного выщелачивания применяются два образца активированного угля – Alcarbon IC55 производства DONAU CARBON и HayCarb RPMC 1004 производства HayCarb Group. Промышленные партии этих сорбентов постоянно подвергаются проверке их механической прочности и гранулометрического состава.

При внедрении новых сорбентов в производство их исследование также протекает по аналогичной схеме (механическая прочность, содержание плоских частиц, крупность, влажность, насыпная плотность), с обязательным исследованием сорбционных характеристик. При этом все новые образцы сравниваются с активированным углем, применяемым на действующем производстве.

QUALITY CONTROL OF ACTIVATED CARBON USED TO RECOVER GOLD FROM CYANIDE SOLUTIONS AND SLURRIES

Astapchik S.V., Klimantsev V.S., Proskuryakova I.A., Kovalev S.V., Kovalev E.V.

Research Center, Joint Stock Company Polyus Krasnoyarsk,
Krasnoyarsk, Russian Federation

Activated carbon is characterized with a high specific surface area, which enables adsorbing valuable components from the process solutions.

Activated carbon is produced from various source materials. Polyus Krasnoyarsk is mainly interested in the coconut shell activated carbons, which are widely used for gold sorption in the hydrometallurgical processes carbon-in-pulp (CIP).

The activated carbon shell has a number of requirements to minimize its per-unit consumption and, therefore, to reduce the gold losses in the CIP tails because of the destroyed carbon.

The main requirements are high mechanical strength, content of flat particles, and the particle size, moisture and bulk density. To ensure compliance with the requirements above we make regular quality control incoming activated carbon lots.

Mechanical strength is the most important characteristic because it determines the gold losses with carbon dust and fines in the CIP tailings and these are irrecoverable losses. In Russia and in Polyus Company we use GOST 16188-70 to control mechanical strength. According to the company standard mechanical strength must be from 94% to 98%.

To minimize the content of flat particles mesh screens are widely used in technology. Flat particles in the activated carbon give the serious problem to the gold losses with the carbon fines. The Research Center uses slot mesh screens to complete tests for this property. According to the standard, the mass content of flat particles must be less than 2%.

If the control tests for the mechanical strength and the content of flat particles meet the requirements the activated carbon sample is tested for its gold adsorption properties. The adsorption property control include the adsorption isotherm and the adsorption kinetic. The current slurries from the process are used for these tests.

Nowadays Polyus has to sell the gold-bearing carbon fines and it's not technological one.

Two types of activated carbon are used in CIP processes of Polyus company: Alcarbon IC55 (produced by DONAU CARBON) and HayCarb RPMC 1004 (produced by HayCarb Group). Commercial-scale lots of these adsorbents are continuously tested to determine their mechanical strength and particle size distribution.

All new adsorbents are tested according to the described procedure: mechanical strength, flat particles content, fineness, moisture content, bulk density and adsorption properties. All new samples are compared with the activated carbon currently used in the process.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ИРИДИЯ В АВТОКЛАВЕ

Борисов Р.В., *Белоусов О.В.*

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

Порошки платиновых металлов находят широкое применение в разнообразных сферах: в электронике, в водородной энергетике, в биологических и каталитических исследованиях. Одно из ключевых направлений – создание функциональных наноматериалов на основе платиновых металлов. Использование металлов платиновой группы в качестве катализаторов требует высоких значений поверхности с целью обеспечить максимально возможное количество каталитически активных центров. Поэтому разработка новых методов синтеза дисперсных наноматериалов имеет решающее значение для их последующего применения. Наночастицы металлов платиновой группы продемонстрировали превосходную каталитическую активность по сравнению с их объемными аналогами из-за их большого отношения площади поверхности к объему. Отличительная особенность иридия – кинетическая заторможенность процессов с его участием. Несмотря на использование сильных восстановителей, процессы образования металлических частиц в открытых системах протекают весьма незначительно и сопровождаются введением многократного избытка восстановителя. Повысить эффективность восстановления позволяет проведение процессов при повышенных температурах в закрытых системах.

В настоящей работе исследованы процессы получения наночастиц иридия из комплексных соединений в водных средах при различных значениях pH при температурах 130–180°C в закрытых системах. В качестве восстановителя использовали борогидрид натрия и гидразин гидрат.

Установлено, что восстановление борогидридом натрия водных растворов гексахлороиридата(III) калия в широком диапазоне pH при температурах 130–180°C происходит в течение 5–30 минут. В случае гидразин-гидрата восстановление протекает менее эффективно, на стенках автоклава образуется зеркало, восстанавливается только до 70% иридия. Варьируя время и pH исходных систем, а также исходную концентрацию Ir^{3+} в растворе, был синтезирован ряд порошков. Образующиеся осадки, согласно данным рентгенофазового анализа, представлены только фазой металлического иридия. Для большинства образцов характерны значительные уширения линия, которые могут быть обусловлены малостью размеров кристаллитов. Методом низкотемпературной газовой адсорбции азота рассчитаны с помощью модели BET удельные поверхности синтезированных материалов, которые лежат в диапазоне до 50 м^2/г в зависимости от условий синтеза. Средние размеры наночастиц иридия, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, находятся в диапазоне 3–300 нм. Отмечена склонность иридия к агрегации в цепочки.

Определены параметры для получения наночастиц иридия с размерами 3–5 нм и формирования иридийсодержащих функциональных материалов в гидротермальных условиях.

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

SYNTHESIS OF IRIDIUM NANOPARTICLES IN AUTOCLAVE

Borisov R.V., Belousov O.V.

Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – a separate division of FSC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Platinum metal powders are widely used in various fields such as electronics, hydrogen energy, biological and catalytic research etc. One of the key areas is the design of functional nanomaterials based on platinum metals. The use of platinum group metals as catalysts requires large surface area in order to provide the maximum possible number of catalytically active sites. Therefore, the development of new methods for the synthesis of dispersed nanomaterials is of decisive importance for their subsequent application. Due to their large surface area to volume ratio, platinum group metal nanoparticles have shown superior catalytic activity compared to their bulk counterparts. A distinctive feature of iridium is the kinetic inhibition of processes with its participation. Despite the use of strong reducing agents, the processes of formation of metal particles in open systems proceed very insignificantly and are accompanied by the introduction of a multiple excess of the reducing agent. The recovery efficiency can be increased by carrying out processes at elevated temperatures in closed systems.

In this work, we investigated the processes of iridium nanoparticles synthesis from complex compounds in aqueous media at different pH values at temperatures of 130–180°C in closed systems. Sodium borohydride and hydrazine hydrate as reducing agents were used.

The reduction of aqueous solutions of potassium hexachloroiridate (III) with sodium borohydride in a wide pH range at temperatures of 130–180°C was found to occur within 5–30 minutes. In the case of hydrazine hydrate, the reduction proceeds less efficiently, with a mirror forming on the walls of the autoclave, and only up to 70% of iridium reducing. By varying the time and pH of the initial systems, as well as the initial concentration of Ir^{3+} in the solution, a number of powders were synthesized. The resulting precipitates, according to X-ray phase analysis, are represented only by the metallic iridium phase. Most of the samples exhibited a significant line broadening, which may be due to the small size of the crystallites. Using the low-temperature gas adsorption of nitrogen method, the specific surface areas of the synthesized materials were calculated using the BET model, which are in the range of up to 50 m^2/g, depending on the synthesis conditions. According to the data of scanning electron microscopy, the average sizes of iridium nanoparticles are in the range of 3–300 nm. The tendency of iridium to aggregate into chains was found.

The parameters for iridium nanoparticles with sizes of 3–5 nm and the formation of iridium-containing functional materials under hydrothermal conditions were determined.

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

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

Лаевский С.И., младший научный сотрудник
Лях С.И., главный инженер, к. т. н.
Маркелов А.В., ведущий научный сотрудник, к.т.н.

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

В последние годы крупные золотодобывающие компании, как российские, так и зарубежные занимаются вовлечением в переработку упорных руд, в связи с истощением запасов простого для переработки сырья. Тесная ассоциация золота с сульфидными минералами (в основном пиритом и арсенопиритом) и наличие сорбционноактивного углеродистого вещества являются причинами упорности золотосодержащих концентратов. Для вскрытия сульфидов упорного золотосодержащего сырья чаще всего применяют бактериальное окисление, автоклавное окисление или окислительный обжиг. Потери золота, связанные с наличием органического углерода объясняются способностью углеродистого вещества адсорбировать на себя золото как во время автоклавного окисления, так и во время цианирования. Данное явление получило название прег-роббинг.

Автоклавное окисление является одним из наиболее эффективных способов переработки золотосодержащих концентратов и руд двойной упорности. Автоклавное окисление гарантирует наиболее высокое извлечение золота, высокую скорость процесса вскрытия золота, а также отличается экологической безопасностью, по сравнению с другими способами.

Технология автоклавной переработки сульфидных золотосодержащих руд и концентратов на всём протяжении её существования имеет тенденцию к повышению ключевых параметров процесса: температуры и давления. Повышение параметров позволяет существенно ускорить процесс окисления сульфидов, тем самым увеличивая производительность технологии.

В данной работе для воздействия на углеродистое вещество пульпу в автоклаве после полного окисления выдерживали при рабочих параметрах и постоянном перемешивании в течение определённого времени. Для усиления воздействия температура автоклавного окисления была повышена до 250°C, а общая продолжительность выдержки пульпы в автоклаве после завершения окисления сульфидов составляла до 6 часов (процесс автоклавного переокисления).

В ходе выполнения работы были получены закономерности влияния продолжительности выдержки на удаление углеродистого вещества и извлечение золота. Для мало- и среднеуглеродистых концентратов высокотемпературное окисление с продолжительностью переокисления 30 минут даёт возможность поднять извлечение золота из концентратов до 97–99%. Оптимальная продолжительности переокисления высокоуглеродистых концентратов составляет 1–6 часов и зависит не только от содержания органического углерода, но и от его свойств, являющихся уникальным для каждого месторождения. Лабораторные исследования продемонстрировали, что автоклавное окисление органического углерода протекает значительно медленнее, чем окисление сульфидов, и требует не менее 1–6 ч. Увеличенное время пребывания материала, сверх необходимого для окисления сульфидных минералов, является эффективным способом переработки золотосодержащих концентратов двойной упорности, обеспечивающим достижение высоких технологических показателей.

HIGH TEMPERATURE PRESSURE OXIDATION OF DOUBLE REFRACTORY GOLD MATERIALS

Laevskiy S.I., Junior researcher
Lyakh S.I., Chief Engineer, PhD,
Markelov A.V. Senior researcher, PhD

LLC SRC Hydrometallurgy, Saint-Petersburg, Russia

Large gold mining companies, both Russian and foreign, have been engaging in refractory ore processing, in recent years, due to the depletion of reserves of raw materials that are easy to process. The close association of gold with sulfide minerals (mainly pyrite and arsenopyrite) and the presence of carbonaceous matter sorbing gold on itself are the reasons for the refractory of gold-bearing concentrates. Bacterial oxidation, autoclave pressure oxidation or oxidative roasting are most often used methods to break open sulphides of refractory gold-bearing materials. The losses of gold associated with the presence of organic carbon in gold-bearing raw materials are explained by preg-robbing phenomenon. Pre-robbing is the ability of a carbonaceous matter to adsorb gold on itself both during autoclave oxidation and during cyanidation.

Autoclave pressure oxidation is one of the most efficient ways to process gold-bearing and double refractory ores and concentrates. Autoclave oxidation guarantees the highest gold recovery, high speed of the gold opening process, and it's also environmentally friendly compared to other technologyes.

The technology of autoclave processing of sulphide gold-bearing ores and concentrates throughout its existence tends to increase the key parameters of the process: temperature and pressure. By increasing the parameters, it is possible to significantly accelerate the oxidation process of sulfides, thereby increasing the productivity of the technology.

In this paper slurry after the complete oxidation was kept at the operating parameters for a certain time to influence the carbonaceous matter. To strengthen the influence, the temperature of the autoclave oxidation was increased to 250°C and the total retention time of the slurry in the autoclave was up to 6 hours.

Regularities of the influence of the retention time after autoclave pressure oxidation on the removal of carbonaceous matter and the recovery of gold have been obtained. Gold recovery raises to 97–99% from low- and medium-carbon concentrates with the help of high-temperature pressure oxidation with a retention time of 30 minutes. The optimal duration of the retention time of high-carbon concentrates is 1–6 hours and depends not only on the content of organic carbon, but also on its properties, which are unique for each deposit.

Laboratory studies have shown that the autoclave oxidation of organic carbon proceeds much slower than the oxidation of sulfides and requires at least 1–6 h. Increased temperature and retention time of the material, in excess of that required for the oxidation of sulfide minerals, is an effective method for processing double refractory gold concentrates, ensuring the achievement of high technological parameters.

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РОДИЯ И ИРИДИЯ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В.

Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

Родий и иридий – наиболее инертные металлы платиновой группы, поэтому методы их перевода в раствор не тривиальны. В то же время решение этой задачи крайне актуально в областях прикладной, аналитической химии и металлургии. Существующие методы растворения этих металлов характеризуются большим количеством операций, трудоемкостью. А также они не всегда обесточивают требуемую чистоту продуктов растворения. Исследуемые методы одностадийного перевода платиновых металлов в раствор обладают рядом преимуществ. Растворение металлов платиновой группы в гидротермальных условиях менее трудоемко, экологично,не приводит к потерям целевого элемента и загрязнению примесями. Принимая во внимание преимущества, которые описаны выше, можно говорить о том, что разработка технологически эффективного метода растворения родия и иридия как для последующего аналитического определения, так и для технологической переработки сырья, содержащего эти металлы, является актуальной задачей.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния температуры, времени процесса, размеров частиц, окислителей на процессы растворения металлических, родия и иридия.

Для опытов по растворению использовали металлы различной дисперсности. Исследования проводили в среде соляной кислоты, в качестве окислителя использовали добавки диоксида марганца и пероксида водорода в температурном диапазоне 170–210°С.

Результаты исследований показали, чтодля практически количественного растворения иридиевой черни в среде соляной кислоты в присутствии диоксид марганца необходима температура не менее 195°С. В противном случае, полнота растворения не превышала 20%. Показано, что полнота и скорость растворения металлического иридия зависит от удельной площади поверхности и размера частиц. В первую очередь растворяются более мелкие частицы. Компактный металл в данных условиях практически не растворим. Следовательно, необходимо измельчение металла перед процессом. Добавление перекиси водорода в систему, значительно повышает скорость и полноту растворения.

Установлены температуры, необходимые для растворения аффинированного иридия и родия в виде компактного металлав присутствии перекиси водорода. Родий растворяется количественно даже в компактном состоянии.

На основании приведенных данных можно предполагать, что при повышении температуры процесса, происходит смена механизма растворения металлов. Понимание механизма растворения в области высоких температур, позволит разработать методику количественного, одностадийного растворения родия и иридия. Что может быть полезно как для аналитического определения платиновых металлов, так в технологии переработки сырья, содержащего МПГ, так и для получения комплексных соединений с высокой степенью чистоты.

DISSOLUTION OF RHODIUM AND IRIDIUM METALS IN THE AUTOCLAVE

Akimenko A.A., Belousov O.V., Borisov R.V.

Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS – Division of Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS", 24, bil. 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, Russia

Rhodium and iridium are the most chemically inert metals of the platinum group, therefore the methods oftransfering metals into solution are non-trivial. Also addressing the task is extremely important for applied and analytical chemistry and metallurgy at the present time. The existingmethods used for dissolution of these metals are characterized by a huge amount of operations and labour intensity. Furthermore, these methods cannot provide appropriate purity level of dissolution products in some cases. One-step methods of transfering metals into solution covered in the study have a number of advantages. Dissolution of platinum group metals under hydrothermal conditions is less laborious, ecologically acceptable, and does not result in reduction of the target element and contamination with impurities. Taking into account the advantages described above, it can be said that the development of a technologically efficient method for dissolution of rhodium and iridium is a current challenge both for following analytical determination and for the technological processing of raw materials containing these metals.

The study purpose was to examine the effect of temperature, processing time, particle sizes, and oxidizing agents on the dissolution of rhodium and iridium metals.

Metals of different dispersion degree were examined for dissolution. The experiments were carried out in hydrochloric acid environment; manganese dioxide and hydrogen peroxide additives were used as an oxidizing agent in the temperature range 170–210°C.

The study revealed that a temperature of at least 195°C is required to practically quantitative dissolution of iridium metal powder in hydrochloric acid environment with use of manganese dioxide. Otherwise, the efficiency of dissolution did not exceed 20%. It is demonstrated that the efficiency and the rate of dissolution of iridium metal depend on the specific surface area and particle size.The finer particles dissolve first. The compactmetalparticles are almost undissolving under these conditions. Consequently, it is necessary to grind the metal before the process.The efficiency andthe rate of dissolution can be significantly increased by adding hydrogen peroxide to the system.

The temperatures required for the dissolution of refined iridium and rhodium in the form of a compact metal with hydrogen peroxide added have been set. Rhodium dissolves quantitatively even in the compact metal form.

Based on the data presented, it can be assumed that the mechanism of metal dissolution changes due to an increase in the temperature of the process.An understanding of the dissolution mechanism in the high temperature rate will contribute to the developmentof a method for the quantitative one-stage dissolution of rhodium and iridium. This may be useful for such tasks as the analytical determination of platinum metals, the technology of processing raw materials containing PGMs and obtaining complex compounds with a high purity degree.

ПРИМЕНЕНИЕ ОПЕРАЦИИ ГОРЯЧЕГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ПУЛЬПЫ РАЗГРУЗКИ АВТОКЛАВА С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ЗОЛОТА МИНЕРАЛАМИ ЖЕЛЕЗА (III) И ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Волков А.В., Кормин А.В., Сагитов Р.Х.

ООО «Амурский гидрометаллургический комбинат», г. Амурск, Россия

ООО «Амурский гидрометаллургический комбинат» специализируется на извлечении золота из упорных золотосульфидно-мышьяковых концентратов методом автоклавного окисления кислородом под давлением с последующей нейтрализацией продуктов окисления и сорбционным цианированием. Готовой продукцией Комбината является золотосеребряный сплав Доре. Извлечение золота составляет от 94 до 97,6% в зависимости от типа перерабатываемого сырья.

В процессе вовлечения в переработку на АГМК в 2019 г. высоко мышьяковистого концентрата Бакырчикского месторождения (Казахстан) произошло некоторое снижение извлечения золота. С целью выявления причин повышения потерь золота проведены фазовый и минералогический анализы продукта разгрузки автоклава и хвостов сорбционного цианирования. В результате проведенных исследований выявлено, что основные потери золота в хвостах сопряжены большей частью с образованием в автоклаве фазы BFAS – основных сульфоарсенатов железа (III) общей формулы $Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x(OH)_x$, инкапсулирующих часть золота. Также некоторая часть золота находится под пленками основного сульфата железа и скородита. Доля золота в данных формах составляет 52–57% от содержания его в хвостах сорбции; Осаждение вторичных минералов железа (III)происходит преимущественно в хвостовых отсеках автоклава в результате окисления в жидкой фазе пульпы железа (II) до железа (III) и его последующего гидролиза при температуре 200–205°С и концентрации серной кислоты > 20 г/л.

С целью снижения потерь золота в хвостах в результате инкапсуляции вторичными минералами железа, в 2020 г нами были исследованы несколько методов из которых наибольшую эффективность показал процесс горячего кондиционирования пульпы, разгружаемой из автоклава. Данный метод заключается в выдержке перемешиваемой пульпы при температуре около 95°С в течение заданного времени. При этом под действием серной кислоты, образованной в автоклаве, происходит постепенный переход осажденных минералов железа (III) в раствор и таким образом, золото, заключенное в фазе основных сульфоарсенатов железа, освобождается и становится доступным для цианирования. В результате применения операции горячего кондиционирования достигается повышение извлечения золота на 2–2,5%. Важной особенностью данного процесса является подбор оптимального времени выдержки пульпы. В нашем случае оптимальное время кондиционирования составляет 5–6 часов. Учитывая, что при горячей выдержке в растворе значительно повышается концентрация сульфата железа (III) и мышьяковой кислоты с одновременным снижением концентрации серной кислоты – в случае превышения оптимального времени выдержки постепенно протекает процесс образования фазы скородита $FeAsO_4*2H_2O$, способного вновь инкапсулировать часть золота.

По результатам проведенных исследований, Компанией «Полиметалл» в 2020 г. принято решение о строительстве на ООО «АГМК» участка горячего кондиционирования.

USE OF THE AUTOCLAVE DISCHARGE SLURRY HOT CONDITIONING OPERATION TO REDUCE THE GOLD ENCAPSULATION BY FERRIC (III) MINERALS AND INCREASE ITS EXTRACTION

Volkov A.V., Kormin A.V., Sagitov R.Kh.

Amur Hydrometallurgical Plant LLC, Amursk, Russia

Amur Hydrometallurgical Plant LLC focuses on extracting gold from refractory gold sulphide-arsenic concentrates by autoclave oxidation with pressurized oxygen followed by subsequent neutralization of oxidation products and sorption cyanidation. The final product of the Plant is the dore gold-silver alloy. The gold extraction ranges from 94 to 97.6%, depending on the type of raw material being processed.

Some decrease in the gold extraction has occurred during engaging concentrate with high content of arsenic from the Bakyrchik deposit (Kazakhstan) to the process at AHMP in 2019. In order to reveal the reasons for increasing the gold loss, phase and mineralogical essays of autoclave discharge product and sorption cyanidation tailings were performed. As a result of the essay performed, it was revealed that the main losses of gold in tailings are mainly due to generation in the autoclave of BFAS phase – basic ferric (III) sulpharsenates with general formula $Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x(OH)_x$ that encapsulate the part of the gold. Also, some of the gold is covered by films of basic ferric sulphate and scorodite. Percentage of gold in these forms is 52–57% of its content in sorption tailings. Precipitation of secondary ferric (III) minerals occurs mainly in tail compartments of the autoclave as a result of oxidation of the ferrous (II) slurry to ferric (III) in the liquid phase and its subsequent hydrolysis at a temperature of 200–205°C and concentration of sulphuric acid of > 20 g/l.

In order to reduce gold losses in tailings as a result of encapsulation with secondary iron minerals, we investigated several methods in 2020. The process of the hot conditioning of the slurry discharged from the autoclave showed the greatest efficiency. This method consists in conditioning the agitated slurry at a temperature of about 95°C for a specified time. Thus, under action of sulphuric acid generated in the autoclave, a gradual transition of precipitated ferric (III) minerals into the solution occurs and thus gold contained in the phase of basic ferric sulpharsenates is released and becomes available for cyanidation. Because of use of hot conditioning operation, an increase in gold extraction by 2–2.5% is achieved. An important feature of this process is determination of the best slurry conditioning time. For our case, the best conditioning time is 5–6 hours. Considering that with hot conditioning in the solution concentration of ferric (III) sulphate and arsenic acid significantly increases with a simultaneous decrease in concentration of sulphuric acid – if the best conditioning time is exceeded, the $FeAsO_4*2H_2O$ scorodite phase generation is gradually proceeds, which can again encapsulate part of the gold.

Based on the results of the essays performed, Polymetal made a decision in 2020 to build a hot conditioning area at AHMP LLC.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УГЛЕРОДИСТОГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ ОБЖИГА АВТОКЛАВНЫХ ОСТАТКОВ

Хасанов А.В., Маркелов А.В., Полежаев С.Ю.

ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия»,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Обжиг продуктов гидрометаллургической переработки по основным параметрам идентичен традиционной технологии обжига сульфидных концентратов. Основным отличием является существенно (в десятки раз) меньшее содержание сульфидов, которое не может обеспечить автогенность при обжиге. Для поддержания рабочей температуры в печи при окислении остаточных сульфидов и органического углерода, требуется подача дорогостоящего топлива. Это предопределило ограниченное применение обжига к подобному типу сырья. Однако, существенное увеличение вовлекаемых в переработку упорных концентратов, содержащих сорбционно-активное углеродистое вещество, и невозможность в полной мере устранить связанные с ним проблемы в ходе автоклавного и бактериального окисления, привели к накоплению достаточного объёма гидрометаллургических отходов как потенциального золотосодержащего сырья. При этом действующие предприятия имеют ограничения по переработке особо упорного (как правило с высоким содержанием органического углерода) минерального сырья.

В работе было протестировано 13 упорных концентратов различных месторождений с содержанием органического углерода от 0,1 до 9,5%. Эксперименты состояли из двух этапов. Первый этап: автоклавное окисление (АО), второй этап: обжиг автоклавного остатка. Эксперименты проводились при следующих параметрах: температура автоклавного окисления 225°C, избыточное давление кислорода 5 бар; обжиг: температура 500–700°C, время пребывания материала в печи 1–2 часа. АО проводилось на двух лабораторных титановых автоклавах фирмы Büchi объёмом 1,1 дм^3 и Premex объёмом 1,2 дм^3. Обжиг автоклавного остатка проводили в лабораторной трубчатой вращающейся печи. В экспериментах с дополнительной подачей кислорода в реактор предварительно устанавливалась трубка подачи газа. Источником кислорода был концентратор фирмы «Bitmos» Oxy 6000, чистота кислорода составляла 95% при расходе 1–2 л/мин.

Технология обжига автоклавных остатков характеризуется высокими и устойчивыми показателями извлечения золота (более 97%) даже при существенном колебании содержания углеродистого вещества в исходных концентратах. Глубокое разложение углеродистого вещества достигается при обжиге в окислительной атмосфере. Оптимальный режим окисления для большинства материалов был достигнут при следующих параметрах обжига: t = 500°C, продолжительность – 1 час, расход O_2 – 1 л/мин. Для высокоуглеродистого концентрата (C(орг) = 9,5%) необходимо увеличение продолжительности обжига до 2 часов для достижения остаточного содержания C ≈ 0,4% и повышения извлечения золота выше 97%.

Технология позволяет с высокими показателями извлечения золота перерабатывать концентраты практически с любым содержанием углеродистого вещества, т.к. обеспечивает глубокое его удаление. Данная технология является универсальным решением проблемы прег-роббинга, и может быть рекомендована для внедрения на различных предприятиях, работающих по технологиям автоклавного окисления или биоокисления сульфидного сырья.

GOLD RECOVERY IMPROVEMENT BY ROASTING OF PRESSURE OXIDIZED CARBONACEOUS RESIDUES

Khasanov A.V., Markelov A.V., Polezhaev S.Yu.

«SRC Hydrometallurgy» LTD, Saint-Petersburg, Russia

The roasting of hydrometallurgical processing products is identical to the traditional technology of roasting sulfide concentrates in terms of the main parameters. The main difference is a significantly (ten times) lower content of sulfides, which provide autogenic during roasting. To maintain the temperature in the furnace during the oxidation of residual sulfides and organic carbon, an expensive fuel supply is required. This fact predetermined the limited application of roasting to this type of raw material. However, significant increase in refractory concentrates involved in processing, which include sorption-active carbon and inability to fully eliminate the problem of carbonaceous matter using autoclave and bacterial oxidation technologies, it led to the accumulation of a sufficient amount of hydrometallurgical waste as a potential gold-containing raw material. At the same time, existing enterprises have restrictions on processing refractory materials with high content of carbonaceous matter (CM).

13 refractory concentrates of various deposits with an organic carbon content of 0.1 to 5.0% were tested. The experiments consisted of two stages. The first stage was

pressure oxidation (POX), after the second stage was roasting of the autoclave residue. Experiments were carried out with the following parameters: POX temperature of 225°C, oxygen overpressure of 5 bar; roasting: temperature of 500–700°C, material residence time in the furnace of 1–2 hours. POX was carried out on two laboratory titanium autoclaves from Buchi with a volume of 1.1 dm^3 and from Premex with a volume of 1.2 dm^3. The autoclave residue was roasted in a laboratory tubular rotary furnace. A gas supply tube was pre-installed in experiments with additional oxygen supply to the reactor. The «Bitmos» oxy 6000 concentrator was used to supply oxygen with purity of 95% and flow rate of 1–2 L/min.

The technology of roasting autoclave residues is characterized by high and stable gold extraction degree (more than 97%), even with a significant fluctuation in the content of carbonaceous matter in the initial concentrates. Deep decomposition of the carbonaceous substance is achieved by firing in an oxidizing atmosphere. The optimum oxidation regime for the materials were achieved with the following roasting parameters: T = 500°C, duration1 hour, O_2 consumption – 1 l/min. For high-carbon concentrate (C – 9.5%), it is necessary to increase the duration of roasting to 2 hours to achieve a residual content of C – 0.4% and increase the gold extraction degreeabove 97%.

The technology makes it possible to process concentrates with almost any content of carbonaceous matter with high extraction degrees of Au, since the technology provides deep removal of CM. This technology is a universal solution to the problem of pre-robbing, and can be recommended for implementation at various enterprises operating on the technologies of autoclave oxidation or biooxidation of sulphide raw materials.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конев А.В.[1]*, Шульгина К.А.*[2]*, Кузина Л.Н.*[2]*,*
Миронова Ж.В.[2]*, Короткевич В.А.*[3]

[1]ООО «ИНТЕКО», г. Красноярск, Россия,
[2]ФГАОУ ВО СФУ, г. Красноярск, Россия,
[3]ООО «РАДОС», г. Красноярск, Россия

С истощением минерально-сырьевой базы, вовлечением в переработку бедных и трудно обогатимых гравитацией и флотацией руд растут издержки, исчерпывается потенциал развития горнодобывающих предприятий (ГДП) в технологической модели отработки залежей как источников моноруды с глубоким обогащением всей отбитой горной массы. Рентабельность ГДП поддерживают при этом наращиванием производительности рудников и обогатительных фабрик, ограничиваемых запасами и ресурсами сырья снижающегося качества. Затраты на их переработку, на утилизацию мелкодисперсных отходов повышают себестоимость и снижают рентабельность производства концентратов и металлов. Замкнутый круг проблем существующей модели производства «разрывается» внедрением технологий предварительного обогащения (ПО) отбитой горной массы крупностью от 500–1500 мм и до 5–10 мм выделением пустой и слабо минерализованной породы, но сдерживается несовершенством его технологий, вследствие чего ПО далеко не всегда экономически целесообразно.

Выполненный авторами анализ состояния теории и практики ПО показал, что основной причиной этого является слабость научно-методической базы, основанной на упрощенных представлениях 60-ых годов прошлого века о контрастности M отбитой горной массы как однозначного показателя технологической эффективности E её радиометрического обогащения – части из комплекса методов ПО. С использованием известных выражений Ханкока-Луйкена для оценки эффективности процессов глубокого обогащения и контрастности M авторами получено аналитическим путем общее выражение для E обогащения различных видов полезных ископаемых методами и техническими средствами предварительного обогащения. Показано, что E определяется содержанием β ценного компонента в его природном минерале и средним содержанием α в отбитой горной массе, контрастностью M и селективностью F разделения последней комплексом средств ПО на обогащенный и обедненный продукты. Исследование выражения $E = f(M, \alpha, \beta, F)$ показало, что при низких содержаниях α ценного компонента (золотосодержащие, урановые и редкометальные руды) E связано с M устойчивой корреляционной зависимостью, ставшей основанием для феноменологического подхода к разработке технологий радиометрического обогащения, промышленно используемых с эффективностью в 2–3 раза ниже теоретической на Восточном ГОКе (Украина), Приаргунском ПГХО (Россия) и Новоийском ГМК (Узбекистан).

При содержаниях $\alpha > 3$–5% ($\alpha : \beta > 0{,}10$) и при крупности рудного материала более 5–10 мм Е значимо зависит от всех факторов, из них доминирующей является связь с М, являющейся в действительности больше геостатистической и вероятностной характеристикой залежи, чем показателем обогатимости сырья. Величина М определяется неоднородностью распределения ценного компонента в рудном теле месторождения и в отбитой горной массе, зависит от её гранулометрического состава и распределения ценного компонента по фракциям, структурно-текстурных и физико-механических характеристик. Вследствие этого разработка высоко эффективных процессов ПО феноменологическим подходом, без учета изменчивости характеристик отбитой горной массы не представляется возможным. Авторами предложен физический подход, при котором оценивается значимость влияния каждого из факторов и их взаимосвязь, позволяющий разрабатывать схемы и технологии предобогащения руд в объеме 85–90% отбитой горной массы избирательным дроблением-грохочением по крупности кусков, радиометрическими методами по их вещественному составу и плотности с технологическими показателями, близкими к теоретическим, с высоким технико-экономическим эффектом за счет снижения себестоимость производства концентратов и металлов от уровня работы ГДП в технологической модели глубокого обогащения, капитальных затрат на сооружение перерабатывающих комплексов, сроков возврата инвестиций, увеличения жизненного цикла предприятий за счет вовлечения в переработку забалансовых руд.

TECHNOLOGICAL EFFICIENCY OF THE PRELIMINARY PROCESSING OF NON-FERROUS, RARE AND PRECIOUS METALS

Konev A.V.[1], *Shulgina K.A.*[2], *Kuzina L.N.*[2], *Mironova Zh.V.*[2], *Korotkevich V.A.*[3]

[1]Ltd. “INTECO”, Krasnoyarsk, Russia,
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia,
[3]Ltd. “RADOS”, Krasnoyarsk, Russia

With the depletion of the mineral resource base, the involvement in the processing of poor and difficult to enrich by gravity and flotation of ores, costs grow, the potential for the development of mining enterprises (ME) is being exhausted in the technological model of mining deposits as sources of mono-ore with deep enrichment of the entire mined rock mass. At the same time, the profitability of the ME is supported by an increase in the productivity of mines and processing plants, which are limited by reserves and resources of raw materials of decreasing quality. The expenses for their processing, for the disposal of finely dispersed waste, increase the cost and reduce the profitability of the production of concentrates and metals. The vicious circle of problems of the existing production model is "broken" by the introduction of technologies for preliminary enrichment (PE) of chipped rock mass with a particle size of 500–1500 mm and up to 5-10 mm by separating empty and weakly mineralized rock, but it is constrained by the imperfection of its technologies, as a result of which preliminary enrichment is not always economically feasible.

The analysis of the state of the theory and practice of PE carried out by the authors showed that the main reason for this is the weakness of the scientific and methodological base, based on simplified concepts of the 60s of the last century about the contrast M of the reclaimed rock mass as an unambiguous indicator of the technological efficiency E of its radiometric enrichment – part of the complex PE methods. Using the well-known Hancock-Luiken expressions for evaluating the efficiency of deep enrichment processes and contrast M, the authors analytically obtained a general expression for E enrichment of various types of minerals by methods and technical means of preliminary enrichment. It is shown that E is determined by the β content of the valuable component in its natural mineral and the average α content in the broken-off rock mass, the contrast M and the selectivity F of the separation of the latter by a complex of PE means into enriched and depleted products. The study of the expression $E = f(M, \alpha, \beta, F)$ showed that at low α content of the valuable component (gold-bearing, uranium and rare-metal ores), E is associated with M by a stable correlation dependence, which became the basis for a phenomenological approach to the development of radiometric enrichment technologies. industrially used with an efficiency 2–3 times lower than the theoretical one at Vostochny mining and processing plant (Ukraine), Priargunsky industrial mining and chemical association (Russia) and Novoiysky mining and metallurgical complex (Uzbekistan).

At grades $\alpha > 3–5\%$ ($\alpha : \beta > 0.10$) and when the size of the ore material is more than 5–10 mm, E significantly depends on all factors, of which the dominant relationship is with M, which is actually more of a geostatistical and probabilistic characteristic. deposits than an indicator of the enrichment of raw materials. The value of M is determined by the heterogeneity of the distribution of the valuable component in the ore body of the deposit and in the broken-off rock mass, depends on its granulometric composition and the distribution of the valuable component by fractions, structural-textural and physical-mechanical characteristics. As a result, the development of highly efficient PE processes using a phenomenological approach, without taking into account the variability of the characteristics of the broken-off rock mass, is not possible. The authors propose a physical approach, in which the significance of the influence of each of the factors and their interrelation are assessed, which makes it possible to develop schemes and technologies for pre-enrichment of ores in the amount of 85–90% of the chipped rock mass by selective crushing-screening according to the size of the pieces, radiometric methods according to their material composition and density with technological indicators close to theoretical, with a high technical and economic effect due to a decrease in the production cost of concentrates and metals from the level of work of the ME in the technological model of deep concentration, capital costs for the construction of processing complexes, investment return periods, increasing the life cycle of enterprises due to involvement in processing of off-balance ores.

ВАРИАНТЫ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИИ ПЕЧЕЙ ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ДИНАМИКИ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Крупнов Л.В.[1], *Пахомов Р.А.*[2], *Талалов В.А.*[3], *Малахов П.В.*[1]

[1]ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
[2]ООО «Институт «Гипроникель», Россия
[3]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

Разработка и применение различных автогенных способов плавки позволили интенсифицировать металлургическое производство, Однако, в последние годы, в связи с вовлечением нехарактерных видов сырья, отличающихся низкой автогенностью, при эксплуатации автогенных агрегатов стали возникать технологические сбои. Причиной этих сбоев является настылеобразование вызывающее проблемы с выпуском расплавов из печей.

В Норильском промышленном районе эксплуатируются автогенные агрегаты двух типов – печи Ванюкова (ПВ) и печи взвешенной плавки Оутотек (ПВП).

Настылеообразование в периоды ухудшения качества исходного сырья и переработки «низкоэнергетичное сырье», характерно для обоих типов агрегатов. Однако следствия, вызываемые этими процессами настылеообразования для нормальной эксплуатации агрегатов, несколько различны.

Для печей Ванюкова характерно образование боковых и подовых настылей. Благодаря активному барботированию данные настыли находятся в динамическом равновесии с расплавом и не вызывают серьезных сложностей с эксплуатации агрегата. Более опасным является явление образования так называемого «промежуточного слоя», представляющего собой гетерогенную шлако-штейновую эмульсию, обогащенную магнетитом, отличающуюся повышенной вязкостью. Попадание данной массы в штейновый и особенно шлаковый перетоки приводит к их зарастанию, потере полезного сечения. При этом явлении, в случае непринятия действенных мер, возможно полное перехватывание перетока, вплоть до остановки агрегата.

В первую очередь это временное изменение состава шихты, снижение в его составе доли техногенного сырья. Другим действенным способом является реагентное воздействие путем подачи чугуна, ферросилиция, а также настройка работы газовых горелок с недожогом (коэффициент $\alpha \leq 1$). В свою очередь основной проблемой для эксплуатации ПВП, в настоящее время, является образование настылей в аптейке и на переходе из аптейка в котел-утилизатор.

Меры реагентного воздействия в данном случае не возможны и единственным способом является остановка агрегата и механическая зачистка настыли.

Проведенные исследования дали понимание что причиной настылеобразования в этих зонах являются параметры газо-пылевого потока. Для решения проблем были подключены специалисты фирмы Оутотек, являющейся лицензиаром данной технологии. Было осуществлено математическое моделирование скоростей газо-пылевого потока в аптейке, отстойнике, аптейке и котле-утилизаторе.

По результатам моделирования были предложены следующие технические решения: увеличена высота реакционной шахты; уменьшен диаметр аптейка; уменьшена высота аптейка; уменьшены размеры проема входа в котел-утилизатор; изменен угол наклона стены аптейка со стороны горловины; изменена высота отстойника на 0,4 м.

При реализации данных технических решений происходит более равномерное распределение частиц в реакционной шахте, снижается скорость газопылевого потока в отстойнике и увеличивается его скорость в аптейке с 7 м/с до 15 м/с.

Такого же рода исследования проводились специалистами ПАО ГМК «Норильский никель» и специалистами «Институт Гипроникель».

Была предложена установка козырька (спойлера), что при прочих равных условиях, снизит пылевынос и безвозвратные потери цветных металлов, а также позволит минимизировать риск настылеобразования в шлаковом торце ПВП и на переходнике аптейк-котел утилизатор.

Предлагаемые фирмой Оутотек изменения носят более кардинальный характер и требуют изменения конструкции практически всех основных элементов печи.

Решения, предлагаемые специалистами ПАО ГМК «Норильский никель», носят локальный характер и направлены на предотвращение и, или минимизацию рисков настылеобразования в отстойнике печи.

POSSIBLE OPTIONS OF FLASH SMELTING FURNACE REDESIGN TO IMPROVE GAS FLOW DYNAMICS

Krupnov L.V.[1]*, Pakhomov R.A.*[2]*, Talalov V.A.*[3]*, Malakhov P.V.*[1]

[1]PJSC MMS NORILSK NICKEL Polar Division, Norilsk, Russia
[2]OOO Institute Gipronikel, Russia
[3]Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Development and implementation of various autogenous smelting methods allowed to intensify metallurgical operations. However, in recent years, process failures have been observed during the operation of autogenous units due to addition of atypical feed with low autogenic characteristics. Such failures are attributed to accretions that cause problems during process gases disposal.

Norilsk operations utilize two smelting processes: liquid bath smelting in Vanyukov furnaces (VF) and flash smelting in Outotec Flash Smelting Furnaces (FSF).

Furnaces of both types suffer accretions when processing poor quality or low-heat feed. However, accretion build-up has a bit different effects on the furnaces operation.

Side and hearth accretions are typical for Vanyukov furnace. The accretions does not challenge the process while in dynamic equilibria with the melt due to intense bubbling. More troubling is the issue of so-called intermediate layer formation, which is a heterogeneous slag-matte emulsion, enriched with magnetite, characterized by increased viscosity. After getting into slag and especially matte overflows, this substance results in build-up formation reducing the useful section of the overflows. Unless effective measures are taken, this issue can provoke plugging of the overflows and even shutdown of the furnace.

First of all, it includes the temporarily modification of the charge composition reducing the portion of technogenic raw material. Another way is to use the reagents such as cast iron and ferrosilicon and to adjust the burners to underburning (coefficient $\alpha \leq 1$). Nowadays, the main issue that occurs during FSF operation is the accretion build-up in the uptake and at the uptake-WHB transition. In such case, the reagents are not applicable and the only way to remove the accretion is to stop the furnace and to punch it off.

The investigation showed that the gas-and-dust flow parameters in such areas cause the accretion. Outotec was involved to settle the issue of build-up formation as the technology licensor. Numerical simulations of the gas-and-dust flow velocities inside the uptake, the settler and at the uptake-WHB transition were performed.

Based on the simulation results it was recommended: to increase the reaction shaft height; to decrease the uptake diameter and height; to reduce the WHB inlet opening; to change the slope angle of the uptake wall at the mouth side; to change the settler height by 0,4 m.

Implementation of these design solutions will result in more homogenous particles distribution inside the reaction shaft, decrease the gas-and-dust flow velocity inside the settler and increase it inside the uptake from 7 m/s to 15 m/s.

PJSC MMC Norilsk Nickel and Gipronickel Institute conducted a similar study.

It was suggested to install a protective deflector (spoiler) that under otherwise equal conditions would decrease the dust emissions, reduce the permanent losses of non-ferrous metals and mitigate the risk of accretion build-up at the FSF slag side and in the uptake-WHB transition area.

The Outotec solutions being more drastic in nature require to redesign almost all key elements of the furnace.

The design solutions proposed by PJSC MMC Norilsk Nickel are localized and intended to prevent or minimize the accretion inside the furnace settler.

СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ЗОЛОТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛОТОСУРЬМЯНИСТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Пучкина В.А., Маркелов А.В., Чугаев Л.В.

ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

В мировой практике для переработки сульфидных сурьмянистых концентратов, содержание сурьмы в которых составляет 20–30%, часто применяется технология сульфидно-щелочного выщелачивания с последующим выделением металлической сурьмы электроэкстракцией. Однако данный метод имеет серьезный недостаток при работе с золотосурьмяными концентратами. Вместе с сурьмой из концентрата в раствор переходит до 10–15% золота, которое при последующей электроэкстракции с сурьмой осаждается на катоде. Специальная обработка катодной сурьмы при окончательном рафинировании с целью доизвлечения золота приводит к дополнительным затратам.

Специалистами НИЦ «Гидрометаллургия» была разработана усовершенствованная технология сульфидно-щелочного выщелачивания с минимальными потерями золота. Суть ее заключается в концентрации золота в твердом остатке атмосферного выщелачивания, упомянутого выше, с его последующим извлечением автоклавным методом. В рамках данной работы проведены исследования для разработки схемы комплексной переработки золотосурьмяных концентратов с высоким извлечением сурьмы и минимальными потерями золота. Для этого применяли селективную цементацию золота из сурьмяных растворов.

В работе был исследован золотосурьмяный концентрат, представленный двумя пробами, следующего состава: 90–100 г/т Au; 20–23% Sb, 1,7–2,7% As, 5,2–8,5% Fe, 12,7–16,2% $S_{общ}$. Применяемая технология включала в себя атмосферное выщелачивание исходного концентрата сульфидом натрия (Na_2S) в среде NaOH и дальнейшую цементацию цинком золота из пульпы или фильтрата после выщелачивания.

В ходе исследования определено влияние ряда факторов на скорость и полноту выщелачивания сурьмы, а также на потери золота, в частности: концентрации сульфида натрия, времени выщелачивания, температуры и концентрации щелочи.

Для снижения потерь золота был исследован процесс его цементации цинком из пульпы атмосферного выщелачивания. Было установлено, что при отсутствии сульфидов, т.е. недостатке Na_2S (менее 100% от стехиометрии) в растворе, цинк хорошо цементирует золото (доля Au в растворе не более 0,05%).

Определены параметры осаждения и оптимальные расходы реагентов. Подача цинка 1,7–3,3% от массы исходного концентрата обеспечивает снижение доли золота в растворе до 0,3–0,7%. Данный расход достаточно высокий, поэтому были проведены эксперименты по цементации золота из раствора после фильтрации атмосферного выщелачивания с целью уменьшения расхода цинка и его повторного использования.

В результате серии опытов были получены следующие данные: при содержании цинка 2,5 г на 100 мл раствора осаждение золота превышало 90%, потери сурьмы составляли менее 5%. Эти параметры обеспечивают наилучшие показатели цементации.

Цементацию золота цинком из сурьмяных растворов можно успешно применять для снижения потерь золота. Основная проблема при этом заключается в том, что процесс эффективен только в отсутствие свободного сульфида в растворах, т. е. при работе с недостатком сульфида натрия. При этом сильно снижается извлечение сурьмы, так как сульфида натрия не хватает для ее полного растворения. Эффективно провести такой процесс с высоким извлечением сурьмы и низкими потерями золота можно в две стадии в противоточном режиме.

Разработанная технология является уникальной и защищена патентом РФ № 2744803.

REDUCTION OF GOLD LOSSES IN PROCESSING OF GOLD-ANTIMONY CONCENTRATES

Puchkina V.A., Markelov A.V., Chugaev L.V.

LLC Research Center «Hydrometallurgy», St. Petersburg, Russian Federation

In world practice, the technology of sulfide-alkaline leaching with next the separation of metallic antimony by the electrowinning often used for the processing of sulfide antimony concentrates, which the antimony content 20–30%. However, this method has a serious flaw when we are working with gold-antimony concentrates. Up to 10–15% of gold, together with antimony, goes into solution from the concentrate. After that, gold is besieged on the cathode with antimony at the electrowinning. Special processing of antimony cathode during final electrolytic refinery leads to supplementary costs, to recover additional gold.

Specialists of the SRC «Hydrometallurgy» have developed an advanced sulfide-alkaline leaching technology with minimal gold losses. The essence of it is the concentration of gold in the solid residue of atmospheric leaching, which is mentioned above, and subsequent gold recovery by autoclave method. Within of this work, research has been for schema development of comprehensive processing of gold-antimony concentrates with a high extraction of antimony and minimal gold losses. For this purpose, selective cementation was used for deposition of gold from antimony solutions.

In this paper antimony-gold concentrate represented by two samples was tested. Average chemical composition of the samples: 90–100 г/т Au; 20–23% Sb, 1,7–2,7% As, 5,2–8,5% Fe, 12,7–16,2% S_{tot}. The applied technology includes atmospheric leaching of concentrate with sodium sulfide (Na_2S) in NaOH environment and next zinc cementation of gold from the pulp or filtrate after leaching.

Several factors influence on the rate and completeness of antimony leaching, on gold losses. They were identified in this study, in particular: sodium sulfide concentration, leaching time, temperature and alkali concentration.

The process of zinc cementation from atmospheric leaching pulp was investigated, to reduced gold losses. It has been found that zinc cements gold well (concentration of Au in solution is less than 0,05%), in the absence of sulfides, i.e. lack of Na_2S (less than 100% of stoichiometry) in solution. Parameters of the deposition and the optimal consumption of reagents have been determined. Gold content in the solution is 0,3–0,7% with the consumption of zinc 1,7–3,3% of the mass of the basic concentrate. This consumption of zinc is very high, so experiments were carried out on the cementation of gold from solution after filtration of atmospheric leaching. The purpose of such cementation is reduction of zinc consumption and its reuse.

As a result of a series of experiments data was received: zinc content 2,5 g on 100 ml of solution secure a gold precipitation more than 90% and antimony losses less 5%. These parameters perform the best results of cementation process.

Cementation of gold with zinc from antimony solutions can apply successfully to reduce gold losses. The main problem is process efficiency only in the absence of free sulfide in solutions, with a lack of sodium sulfide. But this process is efficient in case of free sulfide absence in the solution, in other words with the lack of the sodium sulfide. So, antimony recovery gets lower because sodium sulfide isn't enough for its complete dissolution. This process can be efficient (high antimony recovery and low gold losses) if it carries out in two stages in a countercurrent mode.

The developed technology is unique and protected by the Russian patent RU №2744803.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конев А.В.[1], *Шульгина К.А.*[2], *Миронова Ж.В.*[2], *Кузина Л.Н.*[2]

[1]ООО «ИНТЕКО», г. Красноярск, Россия,
[2]ФГАОУ ВО СФУ, г. Красноярск, Россия

С истощением минерально-сырьевой базы исчерпывается потенциал развития горнодобывающих предприятий (ГДП) в технологической модели отработки месторождений как источников моноруды с глубоким обогащением отбитой горной массы гравитацией и флотацией. При этом системно снижается рентабельность ГДП, не компенсируемая наращиванием объемов переработки сырья ухудшающегося качества. Проблемы ГДП разрешаются внедрением технологий предварительного обогащения (ПО) отбитой горной массы (ОГМ) в классе крупности от 500–1500 и до 5–10 мм выделением пустой и слабо минерализованной породы, которые не всегда экономически целесообразны.

Авторами статьи установлены технико-экономические критерии целесообразности применения технологий ПО на ГДП: увеличение объемов переработки сырья за счет возмещения выделенной породы, сквозного извлечения в концентрат ценного компонента, а также общих затрат на производство концентратов и металлов. Это в свою очередь зависит от качества сырья, местонахождения рудосортировочного комплекса – возле рудника или обогатительной фабрики и расстояния между ними, объема выделяемых отвальных хвостов и потерь с ними ценного компонента, структуры и укрупненных параметров работы ГДП в целом, от конъюнктуры рынка и цен на концентраты и металлы. В связи, с чем разработка проекта строительства рудосортировочного комплекса (РСК) должно предваряться технико-экономическим обоснованием (ТЭО) его целесообразности. Подготовка ТЭО осложняется тем, что в процессе геологической разведки не оценивается качество сырья под требования ПО, не регламентирован отбор представительных проб руды, их подготовка к проведению научно-исследовательских работ и тестовых испытаний. Устанавливаемые при этом в соответствии с существующими методиками показатели ПО отличаются низкой достоверностью, не отражают обогатимость всех запасов ГДП, изменчивость характеристик ОГМ в реальных условиях производства, эффективность технологии её подготовки к разделению на обогащенный и обедненный продукты применяемыми методами и средствами ПО и т.д.

Традиционная схема подготовки ТЭО требует большого объема исходных данных с издержками, достигающих 10% от объема инвестиций в проектирование и строительство РСК, но не устраняет риски, могущие обернуться полной или частичной потерей инвестиций. Авторами предложена методика предварительного (прогнозного) ТЭО проекта с оптимальными затратами и рисками путем моделирования процессов ПО, оценки технологических показателей на основе данных геологической разведки и тестовых испытаний, условий встраивания РСК в структуру ГДП и укрупненных параметров его работы в целом. Методика основана на сравнении конечных результатов работы ГДП в технологической модели глубокого обогащения без- и с- применением РСК, учитывая основные параметры работы последнего. Эффективность ПО определяется увеличением объемов переработки руды ГДП за счет возмещения выделенной породы, доли перерабатываемой РСК отбитой горной массы, выхода отвальных хвостов и потерь с ними ценного компонента менее 5–10%, соотношение затрат на добычу и переработку сырья в себестоимости производства концентратов и металлов. ПО может повысить объемы переработки сырья без наращивания мощностей обогатительных фабрик на месторождениях полиметаллических руд в 1,1–1,3 раза, редкометальных и урановых руд – в 1,3–2,2 раза, золотосодержащих – в 2,1–7,6 раз. Примерно в таких же пропорциях повышается содержание ценного компонента в обогащенном продукте РСК. Существенно снижается себестоимость от уровня работы ГДП в технологической модели глубокого обогащения, капитальные затраты на сооружение перерабатывающих комплексов, сроки возврата инвестиций, увеличивается жизненный цикл предприятий за счет вовлечения в переработку забалансовых руд.

TECHNICAL AND ECONOMIC FEASIBILITY OF THE PRELIMINARY PROCESSING OF NON-FERROUS, RARE AND PRECIOUS METALS

Konev A.V.[1], *Shulgina K.A.*[2], *Mironova Zh.V.*[2], *Kuzina L.N.*[2]

[1]Ltd. “INTECO”, Krasnoyarsk, Russia,
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk

With the depletion of the mineral resource base, the potential for the development of mining enterprises (ME) in the technological model of the development of deposits as sources of mono-ore with deep enrichment of the mined rock mass by gravity and flotation is being exhausted. At the same time, the profitability of the ME systematically decreases, which is not compensated by the increase in the volume of processing of raw materials of deteriorating quality. The problems of the ME are resolved by the introduction of technologies for the preliminary enrichment (PE) of chipped rock mass (CRM) in the size class from 500–1500 to 5–10 mm by separating empty and weakly mineralized rocks, which are not always economically feasible.

The authors of the article have established technical and economic criteria for the feasibility of using software technologies at gas-displacement units: an increase in the volume of processing of raw materials by reimbursing the separated rock, through extraction of a valuable component into concentrate, as well as total costs for the production of concentrates and metals. This, in turn, depends on the quality of raw materials, the location of the ore sorting complex – near the mine or processing plant and the distance between them, the volume of waste tailings and losses with them of a valuable component, the structure and enlarged parameters of the operation of the ME's as a whole, on the market situation and prices for concentrates and metals. In this connection, the development of a project for the construction of an ore sorting complex (OSC) should be preceded by a technical and economic justification of its feasibility. The preparation of the technical and economic justification is complicated by the fact that in the process of geological exploration, the quality of raw materials is not assessed for the requirements of the software, the selection of representative ore samples, their preparation for scientific research and test tests are not regulated. The software indicators established in accordance with the existing methods are characterized by low reliability, they do not reflect the washability of all reserves of the gas-pressure generator, the variability of the characteristics of the CRM in real production conditions, the effectiveness of the technology of its preparation for separation into enriched and depleted products by the applied methods and software tools, etc.

The traditional scheme for preparing a feasibility study requires a large amount of initial data with costs reaching 10% of the volume of investments in the design and construction of OSCs, but does not eliminate the risks that may result in full or partial loss of investment. The authors proposed a methodology for a preliminary (predictive) feasibility study of a project with optimal costs and risks by modeling PE processes, assessing technological indicators based on geological exploration data and test tests, the conditions for embedding OSCs in the structure of the MEs and enlarged parameters of its work as a whole. The methodology is based on a comparison of the final results of the work of the ME in the technological model of deep enrichment without and with the use of OSCs, taking into account the main parameters of the operation of the latter.

The efficiency of PE is determined by the increase in the volume of ore processing by the ME due to the replacement of the separated rock, the share of the mined rock mass processed by the OSCs, the output of tailings and the loss of a valuable component with them is less than 5–10%, the ratio of the costs of mining and processing of raw materials in the cost of production of concentrates and metals. PE can increase the volume of processing of raw materials without increasing the capacity of concentration plants at the deposits of polymetallic ores by 1.1–1.3 times, rare metal and uranium ores – by 1.3–2.2 times, gold-bearing – by 2.1–7.6 time. In approximately the same proportions, the content of the valuable component in the fortified product OSCs increases. The prime cost is significantly reduced due to the level of work of the ME in the technological model of deep concentration, capital costs for the construction of processing complexes, investment return periods, the life cycle of enterprises increases due to the involvement of off-balance ores in processing.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ИЗ ПРОДУКТОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

Чекушин В.С., Дергилев А.С., Олейникова Н.В.

СФУ, г. Красноярск, РФ

Данное сообщение касается подготовки кеков бактериального окислительного разложения сульфидных минеральных форм, входящих в состав флотационных концентратов обогащения золотосодержащих руд к цианированию. Особенностью данных продуктов является высокое содержание элементной серы, достигающее 5–12%. Такие материалы не являются пригодными для последующего выщелачивания золота цианированием, что связано с высоким расходом реагента и неудовлетворительным извлечением целевого металла в водную фазу. Поэтому удаление из состава биокеков элементной серы является важнейшей задачей.

Нами проанализированы варианты окислительной гидрометаллургической обработки данных материалов с использованием воздуха, кислорода, водорастворимых реагентов-окислителей в кислых и щелочных средах в условиях температур 20–230°С при нормальном и избыточном давлении кислорода (0,45–1,2 МПа) с получением водорастворимых соединений серы (тиосульфатов, сульфитов и сульфатов), а также серо-сульфидной флотации. Указанные процессы являются энергоемкими, в большинстве случаев, растянуты во времени и связаны с дополнительной совокупностью капитальных и эксплуатационных затрат.

В противоположность известным предлагается осуществить электрохимическое преобразование элементной серы с использованием постоянного и переменного тока, когда деполяризатором катодов и анодов выступает элементная сера, присутствующая в водощелочной пульпе. При этом на катоде образуются кислородные анионы, вследствие барботирования через серо-щелочную систему кислорода с целью исключения концентрационной поляризации катода.

Исследования проводили в графитовой ячейке. Функцию одного из электродов (катода или анода) выполнял графитовый тигель с полированной внутренней поверхностью. Второй электрод – графитовый стержень в форме цилиндра, погружаемый в серо-щелочную пульпу. Отношение величин поверхностей смачивания электродов равно 4. Предусмотрена возможность отделения приэлектродного пространства стержня от объема серо-щелочной пульпы диафрагмой в виде мешка из плотной щелочеустойчивой ткани.

В работе приводятся результаты электрохимических исследований поведения элементной серы в щелочных средах в условиях катодной и анодной деполяризации. Исследовано влияние совокупности факторов на конверсию элементной серы с получением в растворе тиосульфатных, сульфитных и сульфатных соединений при анодной деполяризации. В условиях катодной деполяризации прослежено накапливание сульфидной серы в зависимости от составов исходных электролитов, межэлектродного напряжения, плотности тока, температуры, интенсивности перемешивания, продолжительности процесса, расхода энергии.

Установлено, что при катодной деполяризации удается обеспечить извлечение сульфидной серы, достигающее 99,6% от количества поданной в процесс элементной серы при высокой скорости восстановления. При анодной деполяризации в растворе накапливается смесь сульфатных (70%), сульфитных (17%) и тиосульфатных соединений.

Особое значение имеет глубокая отмывка кеков после электрохимической обработки от сульфид-ионов. Что касается анодной обработки материала, кислородные анионные соединения серы не влияют на эффективность последующего цианирования.

Полученные результаты дают основание полагать, что в дальнейшем предлагаемый метод электрохимического воздействия на элементную серу может конкурировать с существующими.

ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF ELEMENTAL SULFUR FROM CONDITIONING PRODUCTS OF GOLD-BEARING CONCENTRATES

Chekushin V.S., Dergilev A.S., Oleinikova N.V.

SFU, Krasnoyarsk, Russian Federation

This communication concerns the preparation of cakes of bacterial oxidative decomposition of sulfide mineral forms that are part of flotation concentrates for enrichment of gold-bearing ores for cyanidation. A feature of these products is the high content of elemental sulfur, reaching 5–12%. Such materials are not suitable for subsequent leaching of gold by cyanidation, which is associated with high consumption of the reagent and unsatisfactory recovery of the target metal into the aqueous phase. Therefore,

the removal of elemental sulfur from the composition of biocakes is the most important task.

We have analyzed options for oxidative hydrometallurgical processing of these materials using air, oxygen, water-soluble oxidizing reagents in acidic and alkaline media at temperatures of 20–230° C at normal and excess oxygen pressure (0.45–1.2 MPa) to obtain water-soluble sulfur compounds (thiosulfates, sulfites and sulfates), as well as sulfur-sulfide flotation. These processes are energy intensive, in most cases, extended in time and associated with an additional set of capital and operating costs.

In contrast to the known ones, it is proposed to carry out the electrochemical transformation of elemental sulfur using direct and alternating current, when the elemental sulfur present in the water-alkaline pulp acts as a depolarizer of the cathodes and anodes.

In this case, oxygen anions are formed on the cathode, due to bubbling oxygen through the sulfur-alkaline system in order to exclude the concentration polarization of the cathode.

The studies were carried out in a graphite cell. The function of one of the electrodes (cathode or anode) was performed by a graphite crucible with a polished inner surface. The second electrode is a cylindrical graphite rod immersed in a sulfur-alkaline pulp. The ratio of the values of the wetting surfaces of the electrodes is 4. It is possible to separate the near-electrode space of the rod from the volume of the gray-alkaline pulp by a diaphragm in the form of a bag made of dense alkali-resistant tissue.

The paper presents the results of electrochemical studies of the behavior of elemental sulfur in alkaline media under conditions of cathodic and anodic depolarization. The influence of a combination of factors on the conversion of elemental sulfur with the production of thiosulfate, sulfite and sulfate compounds in solution during anodic depolarization has been investigated. Under conditions of cathodic depolarization, the accumulation of sulfide sulfur was traced depending on the compositions of the initial electrolytes, interelectrode voltage, current density, temperature, stirring intensity, process duration, and energy consumption.

It has been established that during cathodic depolarization it is possible to ensure the extraction of sulfide sulfur, reaching 99.6% of the amount of elemental sulfur supplied to the process at a high reduction rate. During anodic depolarization, a mixture of sulfate (70%), sulfite (17%) and thiosulfate compounds accumulates in the solution.

Of particular importance is the deep washing of cakes after electrochemical treatment to remove sulfide ions. Regarding the anodic treatment of the material, oxygen anionic sulfur compounds do not affect the efficiency of the subsequent cyanidation.

The results obtained give reason to believe that in the future the proposed method of electrochemical action on elemental sulfur can compete with the existing ones.

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Флейтлих И.Ю.[1], *Кулмухамедов Г.К.*[2], *Григорьева Н.А.*[1]

[1]Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]ТОО «Северный Катпар», проспект Бухар Жырау 49/6, Караганда, Казахстан

Значительная доля технической пятиокиси ванадия (ТУ 14-5-92-90) используется в сталелитейной промышленности, при производстве катализаторов для химической промышленности и др. В то же время для получения специальных ванадиевых сплавов требуется оксид ванадия более высокого качества, например, ВНО-1 (>98,5% V_2O_5 ТУ 48-4-429-82). При гидрометаллургической переработке ванадиевого сырья (железованадие-вые концентраты, отработанные катализаторы сернокислотного производства и др.) образуются сложные по составу технологические растворы. Эффективным методом извлечения ванадия из таких растворов, с получением высокочистых продуктов, является жидкостная экстракция.

Изучена экстракция ванадия (V) солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) из нейтральных и слабощелочных растворов. Показано, что во всех системах при pH = 5,0–9,0, т.е. в области существования метаванадат-ионов, степень извлечения ванадия близка к 100%. Катионная часть экстрагентов не оказывает существенного влияния на извлечение V, определяющим является тип аниона в экстрагенте. Реэкстракция ванадия с солями ЧАО затруднена и проходит в твёрдофазном варианте независимо от типа реэкстрагента (NH_4Cl, $NaOH$ или NH_4HCO_3), что является существенным недостатком. В частности, по уравнению 1:

$$[R_3CH_3N)_4(V_4O_{12})^{4-}]_{(о)} + 8\ OH^-_{(в)} \leftrightarrow 4\ HVO_4{}^{2-}{}_{(в)} + 4\ (R_3CH_3N)OH_{(о)} \qquad (1)$$

Изучены новые экстракционные системы на основе триалкилметиламмоний хлорида или триалкилметиламмоний сульфата (ТАМАС) с параалкилфенолом (НА). В этих системах, наряду с высокоэффективной экстракцией, реализуется эффективная реэкстракция растворами NaOH в двухфазной системе, что позволяет получать концентрированные реэкстракты ванадия без выпадения осадков и обеспечивает его высокое извлечение из органической фазы. Лёгкость реэкстракции обусловлена образованием в органической фазе триалкилметиламмоний фенолята (ур.2).

$$R_3CH_3N)_4(V_4O_{12})^{4-}]_{(о)} + 4\ HA_{(о)} + 8\ OH^-_{(в)} \leftrightarrow 4\ HVO_4{}^{2-}{}_{(в)} + 4\ (R_3CH_3N)A_{(о)} + 4\ H_2O \qquad (2)$$

Регенерация экстрагента осуществляется обработкой органической фазы растворами кислот или NH_4HCO_3.

Результаты пилотных испытаний по экстракционному извлечению V из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства, содержащих; г/дм^3: 7,13 V; 0,012 P; 0,08 As и 0,35 SiO_2 с помощью 0,2 М раствора ТАМАС в смеси с 0,4 М параалкилфенола в керосине + 15% 2-этилгексанола, и реэкстракцией ванадия 1,5 М раствором NaOH показали высокую эффективность данной системы. За 4-е ступени экстракции и 2-е реэкстракции – степень извлечения ванадия составила 99,7%.

Полученная из реэкстракта пятиокись ванадия соответствовала требованиям ТУ марки ВНО-1.

EXTRACTION OF VANADIUM (V) WITH QUATERNARY AMMONIUM SALTS FROM NEUTRAL AND WEAKLY ALKALINE SOLUTIONS

Fleitlikh I.Yu.[1], *Kulmuchamedov G.K.*[2], *Grigorieva N.A.*[1]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, Krasnoyarsk, Russia
[2]Northern Katpar LLC, 49/6 Bukhar Zhyrau Avenue, Karaganda, Kazakhstan

A significant part of technical vanadium pentoxide (TU 14-5-92-90) is used in the steel industry, in the production of catalysts for the chemical industry, and etc. At the same time, to obtain special vanadium alloys, vanadium oxide of a higher quality is required, for example, VNO-1 (> 98.5% V_2O_5 TU 48-4-429-82). During the hydrometallurgical processing of vanadium raw materials (iron-vanadium concentrates, spent catalysts of sulfuric acid production, etc.), technological solutions of complex composition are formed. Liquid extraction is an effective method for extracting vanadium from such solutions to obtain high-purity products.

Vanadium (V) extraction with quaternary ammonium salts from neutral and slightly alkaline solutions was studied. It was shown that in all systems at pH = 5.0–9.0, i.e. in the region of the existence of metavanadate ions, the degree of vanadium extraction is close to 100%. The cationic part of the extractants does not significantly affect the recovery of V, the type of anion in the extractant is determining. Stripping of vanadium with PAO salts is difficult and takes place in a solid-phase version regardless of the type of stripping agent (NH_4Cl, NaOH or NH_4HCO_3), which is a significant drawback.

In particular, according to equation 1:

$$[R_3CH_3N)_4(V_4O_{12})^{4-}]_{(o)} + 8\ OH^-_{(в)} \leftrightarrow 4\ HVO_4^{2-}{}_{(в)} + 4\ (R_3CH_3N)OH_{(o)} \qquad (1)$$

New extraction systems based on trialkylmethylammonium chloride or trialkylmethylammonium sulfate (TAMAS) with paraalkylphenol have been studied. In these systems, along with highly efficient extraction, efficient stripping with NaOH solutions in a two-phase system is realized, which allows to obtain concentrated vanadium stripping without precipitation and ensures its high recovery from the organic phase. The ease of stripping is due to the formation in the organic phase of trialkylmethylammonium phenolate (eguation 2):

$$R_3CH_3N)_4(V_4O_{12})^{4-}]_{(o)} + 4\ HA_{(o)} + 8\ OH^-_{(в)} \leftrightarrow 4\ HVO_4^{2-}{}_{(в)} + 4\ (R_3CH_3N)A_{(o)} + 4\ H_2O \quad (2)$$

The extractant is regenerated by treating the organic phase with solutions of acid solutions (H_2SO_4) or NH_4HCO_3.

The results of pilot tests on the extraction of V from leaching solutions of spent vanadium sulfuric acid catalysts containing; g/dm^3: 7.13 V; 0.012 P; 0.08As and 0.35 SiO_2 with a 0.2 M solution of TAMAS mixed with 0.4 M paraalkylphenol in kerosene + 15% 2-ethylhexanol, and stripping of V with 1.5 M NaOH solution showed high efficiency of this system. For the 4 stage of extraction and 2 stripping, the degree of vanadium extraction was 99.7%. Obtained from a re-extract vanadium pentoxide met the requirements of TU brand VNO-1.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МАГНИЕМ

Удалова Т.А.[1,2], *Восмериков С.В.*[1], *Григорьева Т.Ф.*[1], *Апарнев А.И.*[2], *Девяткина Е.Т.*[1], *Ляхов Н.З.*[1]

[1]ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: udalova@solid.nsc.ru
[2]ФГБУН Новосибирский Государственный Технический Университет, пр-т К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Ниобий и тантал обладают высокой коррозионной стойкостью ко многим химически агрессивным средам (минеральным и органическим кислотам, морской воде, жидким металлам и др.), высокой температурой плавления. Они входят в состав ценных конструкционных материалов оборудования химического и металлургического производства, находят применение в современных микроэлектронных устройствах, медицине, атомной энергетике, применяются при создании радаров, акустических устройств, квантовых генераторов. Из методов получения металлических ниобия и тантала следует отметить: натрийтермическое восстановление фтортанталата калия, электролитический метод, восстановление тантала из его пентахлорида и оксида активными металлами, в том числе методом СВС. Существует потребность в развитии экономически и экологически более целесообразных способов получения порошков этих металлов. Реакции, реализуемые в условиях механической активации (МА), как правило, выгодны, как с точки зрения экологии, так и коротких времен синтеза. Механохимическое восстановление оксидов ниобия и тантала в экзотермических окислительно-восстановительных реакциях (ОВР), проводимых в процессе МА смесей твердых оксидов металлов (MeO) с активным металлом приводят к формированию высокодисперсных механохимических композитов составов $Me/(Me_{акт.})_xO_y$. Применение в качестве активного металла магния, который при МА в ОВР окисляется до MgO, обладающего высокой температурой плавления (~3000K), позволяет избегать спекания продуктов МА. С другой стороны, при взаимодействии механохимических композитов Me/MgO (смеси порошков высокодисперсных частиц оксида активного металла (MgO) и восстановленных металлов (Me)) с разбавленными растворами HCl или H_2SO_4, оксид магния переходит в хорошо растворимые соединения. Это создает возможность поиска условий кислотной обработки композитов Me/MgO, при которых восстановленные металлы в виде порошков остаются химически инертными, но достигается их отделение от оксида магния. Реакции восстановления высших оксидов ниобия и тантала являются высокоэкзотермическими:

$$Nb_2O_5 + 5Mg \rightarrow Nb + 5MgO;\ \Delta_r H^\circ_{298} \cong -1108 кДж\cdot$$

$$Ta_2O_5 + 5Mg \rightarrow Ta + 5MgO;\ \Delta_r H^\circ_{298} \cong -962 кДж\cdot$$

Основываясь на результатах рентгенофазового анализа продуктов механохимического восстановления оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 магнием при различных нагрузках и стехиометрии, нами определены оптимальные условия проведения механической активации для данных систем. Показано, что при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000об/мин механохимические ОВР завершаются с формированием композитов Nb(Ta)/MgO за время активации 8мин, при стехиометрических соотношениях компонентов смесей $Nb_2O_5(Ta_2O_5)$: Mg = 1:5.01. В таких условиях в составах композитов кроме оксида магния и восстановленного металла практически отсутствуют побочные продукты. Определены необходимые условия отделения высокодисперсных Nb и Ta из соответствующих механохимических композитов от MgO последовательной обработкой композитов разбавленными растворами HCl или H_2SO_4 с последующей промывкой дистиллированной водой и ацетоном. Размеры частиц порошков Nb и Ta, отделенных из механокомпозитов Nb(Ta)/MgO от оксида магния, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, составили от ~ 0,1 до 0,2 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №. АААА-А17-117030310277-6).

MECHANOCHEMICAL REDUCTION OF NIOBIUM AND TANTALUM OXIDES BY MAGNESIUM

Udalova T.A.[1,2]*, Vosmerikov S.V.*[1]*, Grigor'eva T.F.*[1]*, Aparnev A.I.*[2]*, Devyatkina E.T.*[1]*, Lyakhov N.Z.*[1]

[1]FSBIS Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, st. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128, e-mail: udalova@solid.nsc.ru
[2]FSBIS Novosibirsk State Technical University, K. Marksa Ave., 20, Novosibirsk, 630073, e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Niobium and tantalum have high corrosion resistance to many chemically aggressive media (mineral and organic acids, sea water, liquid metals, etc.), and a high melting point. They are a part of valuable structural materials of equipment for chemical and metallurgical production, find application in modern microelectronic devices, medicine, nuclear power, and are used to create radars, acoustic devices, and quantum generators. Among the methods for producing metallic niobium and tantalum, it should be noted: sodium thermal reduction of potassium fluorotantalate, electrolytic method, reduction of tantalum from its pentachloride and oxide with active metals, including the SHS method. There is a need to develop economically and environmentally more expedient methods for producing powders of these metals.

The mechanochemical reduction of niobium and tantalum oxides in exothermic redox reactions carried out in the process of mechanical activation (MA) of mixtures of solid metal oxides (MeO) with an active metal leads to the formation of highly dispersed mechanochemical composites of $Me/(Me_{act.})_xO_y$. The use of magnesium as an active metal, which is oxidized to MgO with a high melting point (~3000 K) during MA in redox reactions, makes it possible to avoid sintering of MA products. On the other hand, during the interaction of mechanochemical composites Me/MgO (mixtures of powders of highly dispersed particles of oxide active metal (MgO) and reduced metals (Me)) with dilute solutions of HCl or H_2SO_4, magnesium oxide transforms into readily soluble compounds. This makes it possible to search for acid treatment conditions of Me / MgO composites, under which reduced metals in the form of powders remain chemically inert, but their separation from magnesium oxide is achieved.

The reduction reactions of the higher oxides of niobium and tantalum are highly exothermic:

$$Nb_2O_5{+}5Mg \rightarrow Nb{+}5MgO;\ \Delta_rH^\circ_{298} \cong -1108\text{кДж}\cdot$$

$$Ta_2O_5 + 5Mg \rightarrow Ta + 5MgO;\ \Delta_rH^\circ_{298} \cong -962\text{кДж}\cdot$$

Based on the results of X-ray phase analysis of the products of mechanochemical reduction of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 oxides with magnesium under various loads and stoichiometry, we have determined the optimal conditions for carrying out mechanical activation for these systems. It is shown that, at a speed of rotation of the drums around a common axis of 1000 rpm, mechanochemical redox reactions is completed with the formation of Nb (Ta)/MgO composites during an activation time of 8 min, at stoichiometric ratios of the components of Nb_2O_5 (Ta_2O_5): Mg = 1: 5.1 mixtures. Under such conditions, in the composition of composites, in addition to magnesium oxide and reduced metal, there are practically no by-products.

The necessary conditions for the separation of highly dispersed Nb and Ta from the corresponding mechanochemical composites from MgO were determined by sequential treatment of the composites with dilute solutions of HCl or H_2SO_4, followed by washing with distilled water and acetone. The particle sizes of Nb and Ta powders separated from Nb (Ta)/MgO mechanocomposites from magnesium oxide, determined by scanning electron microscopy, were from ~ 0.1 to 0.2 μm.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS (project No. AAAA-A17-117030310277-6).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Рябухин Е.А.[1], *Лобанов В.Г.*[1], *Ермаков А.В.*[2], *Кузьменко Г.Ф.*[2], *Скоморохов В.А.*[2]

[1]«Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Российская Федерация
[2]АО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Российская Федерация

Аффинаж платиновых металлов отличается многообразием технологических приемов и используемых реагентных режимов. Целью данной работы являлось усовершенствование экстракционного кондиционирования при выделении родия из промпродуктов переработки коллективных концентратов МПГ. При очистке родийсодержащих растворов методами экстракции большая часть платиновых металлов-спутников и неблагородных металлов переходят в реэкстракт. В результате образуется значительное количество вторичных растворов, переработка которых с использованием известных методов протекает неэффективно. В работе изучена целесообразность повышения кондиционности технологических растворов упариванием.

Для регенерации органической фазы используется реэкстрагирующий раствор следующего состава: 10 г/дм^3 Na_2SO_3 + 40 г/дм^3 HCl. Состав реэкстракта представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав реэкстракта

Объем раствора, см^3	Концентрация, г/дм^3										Плотность, г/см^3
	∑Pt	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Ag	Pb	Cu	HCl	
4982	0,555	0,086	0,029	0,149	0,054	0,218	0,025	0,088	0,034	25,2	1,019

С целью повышения концентрации МПГ реэкстракт подвергали упариванию. В лабораторных условиях упаривание проводили в стеклянном стакане при перемешивании и температуре 95°С, объем упаренного реэкстракта составил 650 мл. При охлаждении упаренного реэкстракта на водяной бане из раствора выпадает белый кристаллический осадок. Осадок отфильтровали, состав раствора и осадка анализировали. Результаты анализов представлены в таблице 2.

Дополнительное исследование осадка показало, что твердая фаза представлена сульфатными солями натрия и аммония, при этом потери МПГ с данным продуктом в сумме не превышают десятых долей процента.

Таблица 2.

Результаты анализа упаренного реэкстракта и сухого осадка

Объем, см³ / Масса, г	Концентрация, г/дм³ / % масс.										Плотность, г/см³ / Влажность,%
	∑Pt	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Ag	Pb	Cu	HCl	
Упаренный раствор											
650	3,915	0,627	0,197	1,162	0,302	1,626	0,020	0,244	0,197	159	1,162
Осадок упаривания											
49,5	0,024	0,004	0,009	0,001	0,006	0,003	0,19	0,25	0,001	-	5,1

Высокая суммарная концентрация МПГ в фильтрате и его кислотность вполне позволяет вернуть раствор в одну из ветвей аффинажа драгоценных металлов. Вывод большей части растворимых сульфатных солей делает подобный оборот вполне оправданным и рекомендован для практического применения.

IMPROVEMENT OF PROCESSING OF PLATINUM METAL EXTRACTION PRODUCTS

Ryabukhin E.A.[1], *Lobanov V.G.*[1], *Ermakov A.V.*[2], *Kuzmenko G.F.*[2], *Skomorokhov V.A.*[2]

[1]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Eltsyn, Yekaterinburg, Russian Federation
[2]JSC "Ural Innovative Technologies", Yekaterinburg, Russian Federation

Refining of platinum metals is distinguished by a variety of technological methods and reagent regimes used. The aim of this work was to improve the extraction of rhodium conditioning the allocation of processing middlings collective PGM concentrates. When rhodium-containing solutions are purified by extraction methods, most of the platinum satellite metals and base metals pass into the re-extract. As a result, a significant amount of secondary solutions is formed, the processing of which using known methods is ineffective. In this work, the feasibility of increasing the conditionality of technological solutions by evaporation has been studied.

To regenerate the organic phase is reextracted using a solution of the following composition: 10 г/дм³ Na_2SO_3 + 40 г/дм³ HCl. The composition of the reextract is shown in Table 1.

In order to increase the PGM concentration, the reextract was subjected to evaporation. Under laboratory conditions, evaporation was carried out in a glass beaker with stirring at a temperature of 95°C; the volume of one stripped off reextract was 650 ml. Upon cooling reextract evaporated on a water bath of solution falls white crystalline precipitate. The precipitate was filtered off, the composition of the solution and the precipitate was analyzed. The analysis results are presented in table 2.

Table 1.

The composition of the reextract

Volume, ml	Concentration, g/l										Density, g/cm^3
	∑Pt	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Ag	Pb	Cu	HCl	
4982	0,555	0,086	0,029	0,149	0,054	0,218	0,025	0,088	0,034	25,2	1,019

Table 2.

The results of the analysis of evaporated reextract and dry precipitate

Volume, ml / Weight, g	Concentration, g/l / %.										Density, g/cm^3/ Moisture,%
	∑Pt	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Ag	Pb	Cu	HCl	
Evaporated solution											
650	3,91	0,627	0,197	1,162	0,302	1,626	0,020	0,244	0,197	159	1,162
Evaporation precipitate											
49,5	0,02	0,004	0,009	0,001	0,006	0,003	0,19	0,25	0,001	-	5,1

Additional research precipitate showed that the solid phase consists of sodium sulfate and ammonium salts, with the loss of PGM with the product in an amount not greater than tenths of a percent.

The high total concentration of PGM in the filtrate and its acidity make it possible to return the solution to one of the precious metals refining branches. The withdrawal of most of the soluble sulfate salts makes such circulation completely justified and recommended for practical use.

ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Юхин Ю.М.[1], *Даминов А.С.*[2], *Коледова Е.С.*[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[2]ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия

Висмут – редкий металл, а его мировое потребление составляет 15–16 тыс. тонн в год. При этом потребление висмута в виде соединений оценивается в 57,2%. В технике наиболее широкое применение находят оксид, средний и основной нитраты висмута для получения катализаторов, пигментов, оптических стекол, керамики, люминофоров, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов. Висмут нитрат основной, трибромфенолят, галлат, салицилат, цитрат и висмут-калий-аммоний цитрат находят применение в медицине при приготовлении лекарственных средств для лечения социально значимых заболеваний. Процесс получения соединений висмута связан с гидролитической переработкой азотнокислых растворов, поскольку азотная кислота является одним из лучших растворителей металлического висмута. В качестве исходного сырья используют металл марки Ви1, содержащий не менее 98,0% висмута. При этом стадия приготовления растворов связана с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота, а процесс очистки висмута от примесных металлов продолжителен по времени.

Разработан экологически чистый способ получения концентрированных азотнокислых растворов висмута, основанный на предварительном окислении металлического висмута введением в его расплав при температуре (350±20)°C и перемешивании 20% нитрата аммония, являющегося отходом производства соединений висмута, с последующей промывкой продукта водой и его прокаливанием при температуре 350°C в течение 4 ч. Показана возможность получения висмута нитрата пятиводного состава $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ квалификации «чда» из металлического висмута марки Ви00 (не менее 99,98% висмута) путем его окисления с последующей обработкой полученного оксида водным раствором азотной кислоты с концентрацией 12,0–15,0 моль/л. Установлено, что предварительная очистка висмута марки Ви1 от примесных металлов осаждением в виде оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}H_2O$ с последующей его обработкой концентрированными растворами азотной кислоты позволяет получать продукт квалификации «осч». Показана целесообразность переработки металлического висмута марки Ви 1 с получением основного нитрата и оксида реактивной чистоты путем растворения 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 обрабатывали раствором карбоната аммония и прокаливали основной карбонат висмута до оксида при температуре (380±20)°С.

Установлено, что цитрат висмута состава $BiC_6H_5O_7$ высокой чистоты может быть получен в результате обработки оксогидроксонитрата висмута состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6{\cdot}H_2O$ водным раствором лимонной кислоты при весовом отношении Ж/Т, равном 2,3–2,5, и при температуре процесса (22±2)°С, а также путем обработки тригидрата оксогидроксонитрата висмута состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т, равном 10,4, в области значений pH 0,1–0,3 при температуре процесса (22±2)°С. Разработан способ получения висмут-калий-аммоний цитрата путем растворения цитрата висмута в водном растворе гидроксида калия в присутствии лимонной кислоты и аммиака при pH 7–10 и температуре (50–90)°С, полученный раствор упаривают с получением пасты, которую сушат при (70–90)°С.

Показано, что висмут осаждается из азотнокислых растворов при добавлении раствора трибромфенолята натрия в виде оксогидроксо-2,4,6-трибромфенолята состава $[Bi_6O_6(OH)_2](C_6H_2Br_3O)_4$, а сушка продукта может проводиться при температуре до 200°С. Установлено, что условия сушки 2,4,6-трибромфенолята висмута оказывают существенное влияние на удельную поверхность продукта, которая при сушке на воздухе составляет 31,9 м^2/г, а в сушильной машине барабанного типа – 16,6 м^2/г.

METAL BISMUTH PROCESSING TO OBTAIN ITS COMPOUNDS

Yukhin Yu.M.[1], *Daminov A.S.*[2], *Koledova E.S.*[1]

[1]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
[2]Rare Metals Plant, the Novosibirsk Region, Russia

Bismuth is a rare metal, and its world consumption is 15–16 thousand tons per year. The consumption of bismuth in the form of its compounds accounts for 57,2%. The compounds winning the widest application in technology are bismuth oxide, neutral and basic nitrates for obtaining catalysts, pigments, optical glass, ceramics, luminophores, ferroelectric, acousto-optical, superconducting and other materials. Basic bismuth nitrate, bismuth tribromophenolate, gallate, salicylate, citrate, and bismuth-potassium-ammonium citrate are used in medicine to prepare pharmaceutical products for treating socially significant diseases. The process of obtaining bismuth is connected with the hydrolytic treatment of nitric solutions because nitric acid is one of the best solvents for metal bismuth. The initial raw material is Vi1 grade metal containing bismuth in the amount not less than 98.0%. The stage of solution preparation involves the release of toxic nitrogen oxides into the gas phase, and bismuth purification from metal impurities is a time-consuming process.

An ecologically friendly method of obtaining concentrated nitric solutions of bismuth has been developed. It is based on preliminary oxidation of metal bismuth in its melt at a temperature of (350±20)°C under mixing by adding a 20% solution of ammonium nitrate, which is a waste product from the production of bismuth compounds, followed by washing the product with water and its annealing at a temperature of 350°C for 4 h. The possibility to obtain bismuth nitrate pentahydrate $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ of analytically pure reagent grade from metal bismuth of Vi00 grade (bismuth not less than 99.98%) by its oxidation, followed by the treatment of the resulting oxide with an aqueous solution of nitric acid with the concentration of 12.0–15.0 mol/L was demonstrated. It was established that preliminary purification of Vi1 grade bismuth from metal impurities by precipitation in the form of oxohydroxonitrate with the composition $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, followed by its treatment with the concentrated solutions of nitric acid, allows obtaining the product of the highly pure grade. It is demonstrated that it is reasonable to process metal bismuth of Vi1 grade with the formation of basic nitrate and oxide of the chemically pure reagent grade through the dissolution of the technical-grade bismuth oxide in nitric acid with the concentration of 7 mol/L, hydrolytic purification of bismuth from metal impurities by adding bismuth nitrate solution into water heated to 60°C, with the volume ratio of water to the bismuth-containing solution 9:1, followed by adding the aqueous solution of ammonia to reach pH 1 in the mixture. To obtain fine crystalline bismuth oxide, the precipitate of basic nitrate was treated with a solution of ammonium carbonate, and then the basic bismuth carbonate was annealed to obtain the oxide at a temperature of (380±20)°C.

It was established that high-purity bismuth citrate with the composition $BiC_6H_5O_7$ may be obtained as a result of the treatment of bismuth oxohydroxonitrate $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ with an aqueous solution of citric acid at the liquid to solid mass ratio equal to 2.3–2.5, and process temperature (22±2) °C, as well as by the treatment of bismuth oxohydroxonitrate trihydrate $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ with the aqueous solution of citric acid at the liquid to solid ratio equal to 10.4, within pH range 0.1–0.3 at process temperature (22±2)°C. We developed a method to obtain bismuth-potassium-ammonium citrate by dissolving bismuth citrate in the aqueous solution of potassium hydroxide in the presence of citric acid and ammonia at pH 7–10 and temperature (50–90)°C; the resulting solution is evaporated to obtain paste and dry it at (70–90)°C.

It is demonstrated that bismuth is precipitated from nitric solutions, after the addition of a solution of sodium tribromophenolate, in the form of oxohydroxo-2,4,6-tribromophenolate with the composition $[Bi_6O_6(OH)_2](C_6H_2Br_3O)_4$, and the product may be dried at a temperature up to 200°C. It is established that the conditions under which bismuth 2,4,6-tribromophenolate is dried have a substantial effect on the specific surface of the product, which is 31.9 m^2/g after drying in the air and 16.6 m^2/g after drying in a cylinder drying machine.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И НИОБИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Удалова Т.А.[1,2], *Восмериков С.В.*[1], *Апарнев А.И.*[2], *Григорьева Т.Ф.*[1], *Девяткина Е.Т.*[1], *Ляхов Н.З.*[1]

[1]ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: udalova@solid.nsc.ru
[2]ФГБУН Новосибирский Государственный Технический Университет, пр-т К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Механохимическое восстановление твердых смесей сложных оксидов металлов ($MgWO_4$, $MgMoO_4$ и $MgNb_2O_6$) активными металлами с получением высокодисперсных порошков металлов выгодно отличается короткими временами синтеза и одновременным устранением ряда экологических проблем. В результате экзотермических механохимических ОВР формируются композиты $Me/(Me_{акт})_xO_y$ – смеси порошков высокодисперсных частиц оксида активного металла и восстановленных элементов (W, Mo, Nb). Целесообразно применение в качестве активного металла магния, поскольку в результате механохимической ОВР образуется оксид магния, обладающий высокой температурой плавления (~3100К), что препятствует спеканию продуктов механической активации, а при взаимодействии композитов W(Mo, Nb)/MgO с разбавленными растворами соляной или серной кислот MgO переходит в хорошо растворимые соединения.

Вольфрамат и молибдат магния находят применение в качестве в качестве люминофоров, детекторов ионизирующих излучений, в оптоэлектронных устройствах. Ниобат магния ($MgNb_2O_6$) со структурой колумбита характеризуется высокими диэлектрическими свойствами в СВЧ-диапазоне, обладает высоким значением электрической добротности. Сложные оксиды $MgWO_4$, $MgMoO_4$ и $MgNb_2O_6$, как правило, получают длительным спеканием твердых смесей оксида магния и оксидов соответствующих металлов (~10–24час) при Т » 1200К, с применением механического перемешивания для равномерного распределения компонентов.

Мы предлагаем механохимический метод синтеза вольфрамата, молибдата и ниобата магния из смесей твердых MgO с WO_3 (MoO_3, Nb_2O_5). Методом рентгенофазового анализа (РФА) нами было показано, что для образования $MgWO_4$, $MgMoO_4$ и $MgNb_2O_6$ достаточно 8 мин активации соответствующих оксидов (при строгой стехиометрии MgO : WO_3 (MoO_3, Nb_2O_5) = 1:1 и скорости вращения барабанов в высокоэнергетической планетарной мельнице 1000об/мин). Дифрактограммы образцов, синтезированных в таких условиях методом механохимической активации, хорошо согласуются с литературными данными. Механохимически синтезированные вольфрамат-, молибдат- и ниобат магния, были применены нами для их механохимического восстановления магнием. Из результатов рентгенофазового анализа продуктов механохимического восстановления $MgWO_4$, $MgMoO_4$ и $MgNb_2O_6$ магнием, определены оптимальные условия проведения механической активации и стехиометрические составы смесей (MgMexOy + zMg). Показано, что при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000об/мин механохимические ОВР завершаются с формированием композитов W(Mo,Nb)/MgO за время активации 8мин. Определены необходимые условия отделения высокодисперсных W, Mo, Nb из соответствующих механохимических композитов от оксида магния последовательной обработкой композитов 1М растворами соляной или серной кислот с последующей промывкой дистиллированной водой и ацетоном.

Размеры частиц порошков вольфрама, молибдена и ниобия, после кислотного отделения от оксида магния из композитов W(Mo, Nb)/MgO механохимического восстановления соответствующих сложных оксидов, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, составили от ~ 0,01 до 0,2 мкм. Содержание магния, определенное методом энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа составило менее 2%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №. АААА-А17-117030310277-6).

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF HIGH-FINE TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND NIOBIUM BY REDUCTION OF COMPLEX OXIDES

Udalova T.A.[1,2]*, Vosmerikov S.V.*[1]*, Aparnev A.I.*[2]*, Grigor'eva T.F.*[1]*,*
Devyatkina E.T.[1]*, Lyakhov N.Z.*[1]

[1]FSBIS Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, st. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128, e-mail: udalova@solid.nsc.ru
[2]FSBIS Novosibirsk State Technical University, K. Marksa Ave., 20, Novosibirsk, 630073, e-mail: udalova@solid.nsc.ru

The mechanochemical reduction of solid mixtures of complex metal oxides ($MgWO_4$, $MgMoO_4$, and $MgNb_2O_6$) with active metals to obtain highly dispersed metal powders is favorably distinguished by short synthesis times and the simultaneous elimination of a number of environmental problems. As a result of exothermic mechanochemical redox reactions, $Me/(Me_{act})_xO_y$ composites are formed – mixtures of powders of highly dispersed particles of active metal oxide and reduced elements (W, Mo, Nb). It is advisable to use magnesium as an active metal, since as a result of mechanochemical redox reaction, magnesium oxide is formed, which has a high melting point (~3100 K), which prevents the sintering of the products of mechanical activation, and when W (Mo, Nb) / MgO composites interact with dilute solutions of hydrochloric acid or sulfuric acid MgO transforms into highly soluble compounds.

Magnesium tungstate and molybdate are used as phosphors, ionizing radiation detectors, and optoelectronic devices. Magnesium niobate ($MgNb_2O_6$) with a columbite structure is characterized by high dielectric properties in the microwave range, and has a high value of electrical figure of merit. Complex oxides $MgWO_4$, $MgMoO_4$ and $MgNb_2O_6$, as a rule, are obtained by long-term sintering of solid mixtures of magnesium oxide and oxides of the corresponding metals (~10–24 hours) at T ~ 1200K, with the use of mechanical stirring for uniform distribution of components.

We propose a mechanochemical method for the synthesis of magnesium tungstate, molybdate and niobate from mixtures of solid MgO with WO_3 (MoO_3, Nb_2O_5). Using the method of X-ray phase analysis (XPA), we have shown that for the formation of $MgWO_4$, $MgMoO_4$ and $MgNb_2O_6$, 8 minutes of activation of the corresponding oxides is sufficient (with strict stoichiometry MgO: WO_3 (MoO_3, Nb_2O_5) = 1: 1 and drum rotation speed in a high-energy planetary mill 1000 rpm min). The diffraction patterns of the samples synthesized under such conditions by the method of mechanochemical activation are in good agreement with the literature data.

The mechanochemically synthesized tungstate, molybdate and magnesium niobate were used by us for their mechanochemical reduction with magnesium. From the results of X-ray phase analysis of the products of mechanochemical reduction of $MgWO_4$, $MgMoO_4$, and $MgNb_2O_6$ with magnesium, the optimal conditions for carrying out mechanical activation and stoichiometric compositions of mixtures ($MgMe_xO^y$ + zMg) were determined. It is shown that, at a speed of rotation of the drums around a common axis of 1000 rpm, mechanochemical ORF is completed with the formation of W (Mo, Nb) / MgO composites during an activation time of 8 min. The necessary conditions for the separation of highly dispersed W, Mo, Nb from the corresponding mechanochemical composites from magnesium oxide by sequential treatment of the composites with 1M solutions of hydrochloric or sulfuric acids followed by washing with distilled water and acetone have been determined.

The particle sizes of tungsten, molybdenum and niobium powders, after acid separation from magnesium oxide from W (Mo, Nb) / MgO composites by mechanochemical reduction of the corresponding complex oxides, determined by scanning electron microscopy, ranged from ~ 0.01 to 0.2 μm. The magnesium content, determined by energy dispersive X-ray spectral analysis, was less than 2%.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS (project No. AAAA-A17-117030310277-6).

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Маковская О.Ю., Петькин И.А.

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

Кобальт является важным элементом в производстве сплавов, катализаторов, пигментов. В последние годы отмечается рост спроса на кобальт со стороны производителей никель-кобальтово-марганцевых аккумуляторов для электротранспорта. Основной тенденцией последнего десятилетия является изменение сырьевой базы кобальта. Если раньше основным источником получения кобальта были сульфидные медно-никелевые руды, то в настоящее время основную часть кобальта получают из окисленных никелевых руд попутно с никелем. Большинство месторождений окисленных (латеритовых) руд, представляющих интерес для добычи, сосредоточено в экваториальном поясе: в Новой Каледонии, на Кубе, Мадагаскаре, Филиппинах, в Индонезии и др. Хотя силикатные никелевые месторождения России играют подчинённую роль в запасах и добыче никеля и кобальта, их разработка представляет определенный интерес. Минеральный состав окисленных никелевых руд очень сложный: металлы распределены по многим минеральным формам и представлены как силикатными, так и оксидными и гидроксидными соединениями.

Пирометаллургические методы, применявшиеся ранее для переработки никелевых руд не обеспечивают экономической эффективности, в связи с чем предложена гидрометаллургическая технология, предполагающая выщелачивание руды серной кислотой. Никель, кобальт и железо переходят в раствор, и возникает задача селективного извлечения ценных компонентов. Перспективным способом извлечения кобальта является сорбция на ионообменных смолах. Из–за высокого содержания примесей в растворах выщелачивания для извлечения кобальта целесообразно применение селективных хелатных ионитов. Были рассмотрены иониты Purolite S930, Lewatit TP207, Lewatit TP220. Lewatit MonoPlus TP220 представляет собой смолу с бис–пиколиламиновыми (бис– (2–пиридилметил) аминными) функциональными группами. Иониты Purolite S930, Lewatit TP207 содержат иминодиацетатные функциональные группы.

На модельных растворах в статических условиях были получены ряды селективности ионитов. Purolite S930 и Lewatit TP207 Ni≥Co>Fe, Lewatit TP220 Ni>Co>Fe. При этом емкость Purolite S930 и Lewatit TP207 по исследованным металлам была на уровне 22–23 мг/г. В отличие от остальных испытанных смол, Lewatit TP220 предпочтительно поглощает Co(II) и Ni(II) по сравнению с Fe(III). Емкость по никелю составила 32 мг/г, по кобальту 29 мг/г, а по железу 13 мг/г. Сорбция железа уменьшается в ряду Lewatit TP207> Purolite S930> Lewatit TP220, никеля Lewatit TP220>Lewatit TP207>Purolite S930, кобальта Lewatit TP220> Purolite S930> Lewatit TP207.

Результативность процесса сорбции во многом зависит от величины pH. Для изучения влияния pH готовили модельные растворы с концентрацией кобальта 0,3 г/дм^3. Значение pH устанавливали путем добавления растворов H_2SO_4 или NaOH. Из полученных данных, следует, что максимальной емкости по Co(II) Lewatit TP207 и Lewatit TP220 достигают при pH=3, и при дальнейшем повышении pH емкость практически не меняется. Таким образом, при проведении операции выщелачивания следует стремиться к получению растворов с pH близким к этому значению.

Lewatit MonoPlus TP 220 обладает самой высокой сорбционной способностью благодаря тому, что функциональная группа содержит три донорных атома азота, алифатических и ароматических, которые способны селективно сорбировать ионы кобальта (II), путем образования координационной связи. Благодаря этому Lewatit MonoPlus TP 220 может сочетать реакции ионного обмена и комплексообразования. Ионит проявляет высокое сродство к ионам металлов даже в кислых растворах. При pH 1,5 два пиридильных донорных атома азота все еще депротонированы), и может образоваться комплекс с ионами Co (II).

Следует отметить, что сорбционная технология является достаточно дорогой, и ее применение экономически оправдано только при комплексном извлечении всех ценных компонентов из сырья: никеля, кобальта, редких металлов. Однако гидрометаллургическая технология обладает экологическими преимуществами.

SORPTION EXTRACTION OF COBALT FROM ACID SOLUTIONS

Makovskaya O.Yu., Petkin I.A.

FGAOU VO Ural Federal University named
after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Cobalt is an important element in the production of alloys, catalysts and pigments. In recent years, there has been an increase in demand for cobalt from manufacturers of nickel-cobalt-manganese batteries for electric vehicles. The main trend of the last decade is the change in the raw material base of cobalt. If earlier the main source of obtaining cobalt was sulphide copper-nickel ores, now the main part of cobalt is obtained from oxidized nickel ores along with nickel. Most of the deposits of oxidized (laterite) ores of interest for mining are concentrated in the equatorial belt: in New Caledonia, Cuba, Madagascar, the Philippines, Indonesia, etc. Although silicate nickel deposits in Russia play a subordinate role in the reserves and production of nickel and cobalt, their development is of certain interest. The mineral composition of oxidized nickel ores is very complex: metals are distributed over many mineral forms and are represented by both silicate and oxide and hydroxide compounds.

The pyrometallurgical methods previously used for the processing of nickel ores do not provide economic efficiency, and therefore a hydrometallurgical technology has been proposed, which involves leaching the ore with sulfuric acid. Nickel, cobalt and iron go into solution, and the problem of selective extraction of valuable components arises. Sorption on ion-exchange resins is a promising method for extracting cobalt. Due to the high content of impurities in leaching solutions for the extraction of cobalt, it is advisable to use selective chelated ion exchangers. Ion exchangers were considered Purolite S930, Lewatit TP207, Lewatit TP220. Lewatit MonoPlus TP220 is a resin with bis-picolylamine (bis- (2-pyridylmethyl) amine) functional groups. Ionites Purolite S930, Lewatit TP207 contain iminodiacetate functional groups.

Selectivity series of ion exchangers were obtained on model solutions under static conditions.Purolite S930 и Lewatit TP207 Ni≥Co>Fe, Lewatit TP220 Ni>Co>Fe. At the same time, the capacity of Purolite S930 and Lewatit TP207 for the studied metals was at the level of 22–23 mg / g. Unlike the rest of the tested resins, Lewatit TP220 preferentially absorbs Co (II) and Ni (II) over Fe (III). The capacity for nickel was 32 mg / g, for cobalt 29 mg / g, and for iron 13 mg / g. Iron sorption decreases in the series Lewatit TP207> Purolite S930> Lewatit TP220, nickel Lewatit TP220> Lewatit TP207> Purolite S930, cobalt Lewatit TP220> Purolite S930> Lewatit TP207.

The efficiency of the sorption process largely depends on the pH value. To study the effect of pH, model solutions were prepared with a cobalt concentration of 0.3 g / dm3. The pH value was set by adding solutions H_2SO_4 or NaOH. From the data obtained, it follows that the maximum capacity for Co (II) Lewatit TP207 and Lewatit TP220 reach at pH = 3, and with a further increase in pH, the capacity practically does not change. Thus, when carrying out the leaching operation, one should strive to obtain solutions with a pH close to this value.

Lewatit MonoPlus TP 220 has the highest sorption capacity due to the fact that the functional group contains three donor nitrogen atoms, aliphatic and aromatic, which are able to selectively adsorb cobalt (II) ions through the formation of a coordination bond. This allows Lewatit MonoPlus TP 220 to combine ion exchange and complexation reactions. Ionite exhibits a high affinity for metal ions even in acidic solutions. At pH 1.5, the two pyridyl donor nitrogen atoms are still deprotonated) and a complex with Co (II) ions can be formed.

It should be noted that sorption technology is quite expensive, and its use is economically justified only with the complex extraction of all valuable components from raw materials: nickel, cobalt, rare metals. However, hydrometallurgical technology has environmental benefits.

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО КОЛУМБИТА

Ларионов А.В., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А., Сергеева С.В.

Институт металлургии Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Колумбит-танталиты, относящиеся к группе минералов с общей формулой $(Fe,Mn)Ta_2O_6$, являются одними из наиболее важных источников ниобия и тантала, получаемых из руд и концентратов с использованием широкого спектра гидро- и пирометаллургических технологий. Металлотермия в производстве редких металлов чаще всего применятся на стадии восстановления чистых оксидов и галогенидов. Целью работы явилось изучение процессов низкотемпературных фазообразованиий, происходящих при восстановлении металлов из природного колумбита алюминием или его сплавом с кальцием.

Объектом исследования явился коллекционный минерал – колумбит, отобранный в Ильменских горах (Россия), содержащий, масс.%: 20.5 Nb, 38.4 Ta, 10.2 Fe, 2.7 Mn, 0.62 Ti, 0.67 Mg, 0.46 Ni, 0.35 Sn. Исследуемый образец практически однофазный, представлен твердым раствором состава $(Fe_{0.75}Mn_{0.19}Ti_{0.04})(Nb_{0.59}Ta_{0.41})_{2.05}O_6$. Температура плавления минерала определена равной 1468°C.

Методом термодинамического моделирования подтверждена возможность получения сплавов на основе системы Nb-Ta-Fe алюминотермическим либо кальцие-алюминотермическим восстановлением колумбита.

Эксперимент по восстановлению металлов из колумбита проведен в условиях непрерывного нагрева до 1250–1550°C смесей измельченного минерала с порошками алюминия (марка ПА-4) или Ca-Al (69.4 масс. % Ca) лигатуры на термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter со скоростью 20°C/мин в токе аргона. Продукты восстановления подверглись рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализам.

Согласно данным термического анализа взаимодействие колумбита с алюминием инициируется при 860–890°C и протекает при нагреве с образованием на ДСК линии нескольких экзотермических эффектов, свидетельствующих о восстановительных процессах. При нагреве реагентов до 1500–1550°C процесс практически полностью реализуется с образованием твердых растворов на основе интерметаллидов типа Me_3Al_2 и Me_2Al. Так, при мольном соотношении Al/колумбит=4 и нагреве смеси до 1500°С состав твердых растворов близок к $(Nb_{0.32}Ta_{0.27}Fe_{0.29}Mn_{0.12})_3Al_{1.88}$, либо к $(Nb_{0.34}Ta_{0.36}Fe_{0.22}Mn_{0.06}Ti_{0.02})_2Al_{0.84}$. Оксидная фаза при этом представлена, в основном, Al_2O_3.

Взаимодействие колумбита с Ca-Al лигатурой начинается при 564°С практически одновременно с ее расплавлением (540°С) и при нагреве до 1250°С сопровождается на ДСК рядом экзотермических эффектов, свидетельствующих о развитии восстановительных процессов. Продуктами восстановления явились твердые растворы на основе $(Nb_{0.5}Ta_{0.3}Fe_{0.2})_{s.s.}$. Из оксидных фаз наряду с алюминатом кальция $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ выявлены оксиды $Ca_{1.3}Nb_{0.68}O_3$ и $Cu_{0.05}Nb_{0.6}Al_{0.35}$, свидетельствующие о незавершенности процесса восстановления в неизотермических условиях. Повышение температуры и продолжительности изотермической выдержки могут способствовать наиболее полному восстановлению редких металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-29-24051_мк) с использованием оборудования центра коллективного использования «Урал-М».

METALLOTHERMIC REDUCTION OF NATURAL COLUMBITE

Larionov A.V., Gulyaeva R.I., Udoeva L.Yu., Petrova S.A., Sergeeva S.V.

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russia

Columbite-tantalites, belonging to the group of minerals with the general formula $(Fe,Mn)Ta_2O_6$, are one of the most important sources of niobium and tantalum, which are obtained from ores and concentrates using a wide range of hydro- and pyrometallurgical technologies. Metallothermy in the production of rare metals is most often used at the stage of reduction of pure oxides and halides. The aim of this work was to study the processes of low temperature phase formation that occur during the reduction of metals from natural columbite using aluminum or its alloy with calcium.

The object of the study was a collection mineral – columbite, selected in the Ilmen mountains (Russia), containing, wt. %: 20.5 Nb, 38.4 Ta, 10.2 Fe, 2.7 Mn, 0.62 Ti, 0.67 Mg, 0.46 Ni, 0.35 Sn. The sample is practically single-phase, represented by a solid solution of the $(Fe_{0.75}Mn_{0.19}Ti_{0.04})(Nb_{0.59}Ta_{0.41})_{2.05}O_6$ composition. The melting point of the mineral is determined to be 1468°C.

The possibility of obtaining alloys based on Nb-Ta-Fe system by aluminothermic or calcium-aluminothermic reduction of columbite has been confirmed by the method of thermodynamic modeling.

The experiment on the reduction of metals from columbite was carried out under conditions of continuous heating up to 1250–1500°C of mixtures of a crushed mineral with powders of aluminum or Ca(69.4)-Al (wt. %) master alloy on a Netzsch STA 449 C Jupiter thermal analyzer at a rate of 20°C/min in an argon flow. The reduction products were analyzed by X-ray phase analysis and X-ray spectral microanalysis.

According to the thermal analysis results, the interaction of columbite with aluminum is initiated at 860–890°C and proceeds upon heating with the formation of several exothermic effects on the DSC line, indicating reduction processes. When reagents are heated up to 1500–1550°C, the process is almost completely realized with the formation of solid solutions based on intermetallic compounds such as Me_3Al_2 and Me_2Al. Thus, with a molar ratio of Al/columbite =4 and heating the mixture up to 1500°C, the composition of solid solutions is close to $(Nb_{0.32}Ta_{0.27}Fe_{0.29}Mn_{0.12})_3Al_{1.88}$, or to $(Nb_{0.34}Ta_{0.36}Fe_{0.22}Mn_{0.06}Ti_{0.02})_2Al_{0.84}$. Wherein the oxide phase is mainly presented by Al_2O_3.

The interaction of columbite with the Ca-Al master alloy begins at 564°C, almost simultaneously with its melting (540°C), and when heated up to 1250°C is accompanied by a number of exothermic effects on DSC, indicating the development of reduction processes. The reduction products were solid solutions based on $(Nb_{0.5}Ta_{0.3}Fe_{0.2})_{s.s}$. Among the oxide phases, along with calcium aluminate $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$, the $Ca_{1.3}Nb_{0.68}O_3$ and $Cu_{0.05}Nb_{0.6}Al_{0.35}$ oxides were revealed, indicating the incompleteness of the reduction process under non-isothermal conditions. Increasing the temperature and duration of the isothermal soaking may contribute the most complete recovery of rare metals.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-24051_mk) using the equipment of the center for collective use "Ural-M".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА ЖЕЛЕЗО-ЭРБИЕВОГО ГРАНАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА

Киршнева Е.А.[1,2], *Григорьева Е.В.*[2], *Пантелеева М.В.*[1], *Сайкова С.В.*[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2]Институт цветных металлов и материаловедения, СФУ, Красноярск, Россия

Железо-эрбиевый гранат (ЖЭГ), представленный формулой $Er_3Fe_5O_{12}$, образован оксидами железа и эрбия. Как и другие представители феррит-гранатов РЗМ, ЖЭГ обладает выраженными оптическими и магнитными свойствами, в связи с чем находит широкое применение в различных областях.

В данной работе синтез ЖЭГ проводился с применением анионообменного осаждения. В качестве осадителя использовался сильноосновный анионит АВ-17-8 гелевого типа в различных формах: карбонатной (А-CO_3), гидроксидной (А-OH), а также в гидроксидной форме, прошедшей дополнительную очистку от примесных карбонат-ионов (А-OH*).

При совместном анионообменном осаждении ионов эрбия и железа с использованием А-OH степень осаждения гидроксидов металлов не превышает 50% за 1ч. Однако при использовании А-OH* практически полное осаждение (99,5%) ионов металлов достигается менее чем за 7 минут. Вероятно это связано с тем, что при использовании очищенного от примесей сорбента достигается наиболее высокое значение pH: 11,1 для OH-формы очищенной от CO_3^{2-} против 5,9 и 7,2 для А-OH и А-CO_3 соответственно (табл. 1).

Таблица 1.

Условия проведения анионообменного осаждения и характеристика полученных продуктов

Номер образца	Форма анионита	Молярная доля металлов в анионите, %	Равновесная величина pH	Выход осадка, %	n_{Me}/n_{Fe}
1	А-CO_3	11	7,2	75	0,6
2	А-OH	9	5,9	51	0,5
3	А-OH*	5	11,1	85	0,6

Изучение продуктов осаждения показало, что при использовании А-OH получается продукт с нарушенной стехиометрией, а выход осадка достигает лишь 51%. Это можно объяснить неполным осаждением ионов эрбия. В случае использования карбонатной формы молярная доля металлов в анионите превышает 11%. Это связано с тем, что процесс формирования фазы осадка при анионообменном осаждении начинается на зернах анионита. В дальнейшем поверхностный осадок отслаивается, формируя отдельную фазу.

Для получения $Er_3Fe_5O_{12}$ образцы 2 и 3 обжигали при температурах 800°C и 900°C. Обжиг образца 2 при этих температурах приводит к формированию смеси фаз $Er_3Fe_5O_{12}$, $ErFeO_3$ и Fe_2O_3, при этом с увеличением температуры доля фазы граната увеличивается до 93,7%. Образец 3, обожжённый при температуре 800°C, кристаллизуется в фазу граната (95,1%) с незначительной примесью фаз перовскита (3,2%) и Fe_2O_3 (1,6%).

Размер частиц, полученных обжигом образцов 2 (900°C) и 3 (800°C), был рассчитан по наиболее интенсивным максимумам, с использованием формулы Шеррера, и составил 96 нм и 49 нм соответственно. По результатам просвечивающей электронной микроскопии частицы образца 3 имеют близкую к сферической форму, а их средний размер составляет 50 нм. Частицы образца 2 агломерированы в агрегаты нерегулярной формы размером 100–300 нм.

В результате проведенных исследований предложен метод синтеза ЖЭГ, заключающийся в совместном осаждении ионов железа и эрбия, с последующим обжигом продуктов осаждения. Установлено, что анионообменное осаждение при комнатной температуре в течение 1 ч с использованием анионита А-ОН* обеспечивает высокий выход (85%) стехиометричного продукта, при этом молярная доля металлов в анионите не превышает 5%. Дальнейший обжиг полученных образцов стехиометричного состава при температуре 800°C приводит к образованию железо-эрбиевого граната с незначительной примесью фаз перовскита и Fe_2O_3. Исходя из данных ПЭМ полученные частицы имеют близкую к сферической форму, а их средний размер составляет 50 нм. Для формирования фазы граната из нестехиометричных образцов, полученных иными методами, обжиг необходимо проводить при более высоких температурах (900°C), что приводит к значительному укрупнению частиц (100–300 нм).

DETERMINATION OF THE SYNTHESIS CONDITIONS FOR IRON-ERBIUM GARNET NANOPOWDER AND STUDY OF THE PROPERTIES OF THE RESULTING PRODUCT

Kirshneva E.A.[1,2], *Grigorieva E.V.*[2], *Panteleeva M.V.*[1], *Saykova S.V.*[1,2]

[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University,School of Non-Ferrous Metals and Materials Science, Krasnoyarsk, Russia

Erbium iron garnet $Er_3Fe_5O_{12}$ (ErIG), is formed by oxides of iron and erbium. Due to its magnetic and optical properties, erbium iron garnet is used in microelectronics, magneto-optics, thermomagnetic recording, laser and microwave technology.

For the synthesis of rare earth iron garnets, the methods such as solid state reaction, the sol-gel process and chemical coprecipitation are most often used. Every presented methods have some drawbacks. For example, for the solid state reaction method is usually required a high sintering temperature and long time ball milling to obtain garnet phase.

In the present study, the synthesis of ErIG was carried out using the method of anion exchange resin precipitation. As a precipitant we used a strongly basic gel-type AB-17-8 anion exchange resin in various forms: carbonate (A-CO_3), hydroxide (A-OH), and a hydroxide form, which underwent additional purification from carbonate ions (A-OH*). To obtain A-OH*, the anion exchange resin in OH-form was treated with an aqueous suspension of $Ca(OH)_2$ with stirring for 12 hours. After that, the anion exchange resin was washed from the $CaCO_3$ phase and excess alkalinity with distillated water (freed from CO_2 by boiling) until a neutral reaction and to prevent sorption of carbon dioxide stored anionite under a layer of water.

Table 1.

Conditions for carrying out anion exchange precipitation and characteristics of the obtained products

No. of sample	Form of resin	The mole fraction metals cations in the anionite phase, %	Equilibrium value of pH	The precipitate yield, %	n_{Me}/n_{Fe}
1	A-CO_3	11	7,2	75	0,6
2	A-OH	9	5,9	51	0,5
3	A-OH*	5	11,1	85	0,6

According to the data available from experiment (Table 1), it was revealed that the most optimal is to carry out anion exchange precipitation at room temperature for 1 h using the A-OH * anion exchange resin. This method provides a high yield (85%) of the stoichiometric precipitation product in 1 h, while the molar fraction of metals in the anionite phase does not exceed 5%. Further calcining of the obtained sample of stoichiometric composition (Sample 3) at a temperature of 800°C leads to the formation of $Er_3Fe_5O_{12}$ with an insignificant admixture of $ErFeO_3$ and Fe_2O_3 phases. The size of garnet particles, calculated from the XRD data, is 50 nm. The transmission electron microscopy showed that the produced garnet particles have a nearspherical shape and an average size of 45 nm. To form a garnet phase from nonstoichiometric samples obtained by other methods, calcining must be carried out at higher temperature (900°C), which leads to a significant agglomeration of particles (100–300 nm).

РАЗДЕЛЕНИЕ РЗМ В ПРОТИВОТОЧНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КАСКАДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А.

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

Наиболее эффективные технологии разделения РЗМ основаны на применении противоточных экстракционных каскадов. Схемы экстракционных каскадов обеспечивают последовательное выделение отдельных групп и разделение пар элементов. Для получения всех индивидуальных РЗМ необходимо более 15 каскадов. Число экстракционных аппаратов в каскаде зависит от коэффициентов разделения элементов и обычно составляет несколько десятков.

В настоящее время в противоточных каскадах обычно используют катионообменные экстрагенты в натриевой форме – на участке экстракции и водные растворы минеральных кислот – на участках промывки и реэкстракции. Для выделения всех 15 РЗЭ (включая иттрий), на один килограмм оксида РЗЭ расходуется приблизительно 10 кг 31 мас.% HCl и 2–3 кг $NaOH$. Применение бинарных экстрагентов (БЭ) позволит исключить расход указанных реагентов, так как в качестве второй разделяющей подвижной фазы в каскаде может быть использована деионизованная вода. Это обусловлено особенностями процесса бинарной экстракции – обратимого сопряженного межфазного перехода катиона и аниона экстрагируемой неорганической соли.

В процессе разделения РЗМ в экстракционных противоточных каскадах с БЭ на участках промывки экстрагента и реэкстракции возможно значительное разбавление водной фазы по концентрации металлов. По сути, процесс разделения в каскадах с БЭ происходит не за счет расхода неорганических кислот и оснований (как при использовании катионообменных экстрагентов), а за счет разбавления. Поэтому при оптимизации схемы последовательного разделения РЗМ необходимо минимизировать расход очищенной воды и число технологических стадий концентрирования растворов. Соответственно схемы последовательного разделения РЗМ в противоточных экстракционных каскадах при применении БЭ и катионообменных экстрагентов должны различаться.

Особенностью процесса бинарной экстракции солей РЗМ, в сравнении с катионообменной является меньшая зависимость коэффициентов распределения от pH водной фазы. Поэтому при использовании БЭ в противоточных экстракционных каскадах управление процессами экстракции-реэкстракции РЗМ за счет изменения содержания минеральных кислот в водной фазе неэффективно. Соответственно, для выделения отдельных групп лантаноидов (легких, средних и тяжелых) и их разделения внутри групп, необходимо использовать БЭ различных составов с различающейся селективностью и коэффициентами распределения РЗМ.

Нами подробно изучены экстракционные свойства составов БЭ полученных на основе промышленных катионо- и анионообменных экстрагентов, применяемых для разделения РЗМ - EHEHPA, DEHPA, Versatic®10, TOA и промышленных разбавителей. Установлено, что высокие содержания РЗМ в органической фазе могут быть реализованы для нитратных систем для БЭ на основе EHEHPA, DEHPA. Получены данные по концентрационным константам основных гетерогенных реакций и коэффициентам разделения элементов. Разработаны алгоритмы расчета коэффициентов распределения РЗМ для сложных многокомпонентных экстракционных смесей. Для БЭ различных составов разработана математическая модель динамического расчета распределения разделяемых РЗМ по ступеням противоточных экстракционных каскадов. Предложена экстракционная схема для получения в чистом виде шести наиболее востребованных в промышленности РЗМ, относящихся к легкой и легкой-средней группам.

SEPARATION OF RARE EARTH METALS IN COUNTER-CURRENT EXTRACTION CASCADES USING BINARY EXTRACTANTS

Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The most effective technologies for the separation of rare earth metals (REM) are based on using of counter-current extraction cascades. Schemes of extraction cascades procure sequential excretion of individual groups and separation of pairs of elements. To obtain all individual REM, more than 15 cascades are required. The quantity of extractors in a cascade depends on the separation coefficients of the elements and usually amounts to several tens.

At present, in counter-current cascades, cation-exchange extractants in sodium form are usually used in the extraction site and aqueous solutions of mineral acids in the washing and stripping sites. To separate all 15 REEs (including yttrium), approximately 10 kg of 31 wt% HCl and 2–3 kg of NaOH are consumed per kilogram of REE oxide. The application of binary extractants (BE) eliminates the consumption of these reagents, in that as the second separating mobile phase in the cascade deionized water can be used. This is conditioned by the peculiarities of the binary extraction process – a reversible conjugated inter-phase transition of the cation and anion of the extracted inorganic salt.

In the process of separation of rare-earth metals in extraction counter-current cascades with BE in the areas of washing the extractant and stripping, a significant dilution of the aqueous phase in terms of the concentration of metals is possible. In fact, the separation process in cascades with BE occurs not due to the consumption of inorganic acids and bases (as when using cation-exchange extractants), but due to dilution. Therefore, when optimizing the scheme of the sequential separation of rare-earth metals, it is necessary to minimize the consumption of purified water and the number of technological stages of concentration of solutions. Accordingly, the schemes of sequential separation of rare-earth metals in counter-current extraction cascades should be differ when using BE and cation-exchange extractants.

A feature of the process of binary extraction of REM salts in comparison with the cation-exchange extraction is the lower dependence of the distribution coefficients on the pH of the aqueous phase. Therefore, the control of the processes of extraction-stripping of rare-earth metals by changing the content of mineral acids in the aqueous phase is ineffective by using BE in countercurrent extraction cascades. Accordingly, for the separation of individual groups of lanthanides (light, medium and heavy) and their separation within the groups, it is necessary to use binary extractants of various compositions with differing selectivity and distribution coefficients of rare earth metals.

We have explored in detail the extraction properties of BE compositions obtained on the basis of industrial cation and anion exchange extractants used for the separation of rare earth metals – EHEHPA, DEHPA, Versatic®10, TOA and industrial diluents. It has been established that high substances of rare-earth metals in the organic phase can be realized for nitrate systems for BE based on EHEHPA, DEHPA. Data by the concentration heterogeneous reactions constants and the separation coefficients of elements have been obtained. Algorithms for calculating the distribution coefficients of rare earth metals for complex multicomponent extraction mixtures have been developed. For binary extractants of various compositions, a mathematical model has been developed for the dynamic calculation of the distribution of separated rare-earth metals over the stages of counter-current extraction cascades. An extraction scheme is proposed for obtaining in pure form the six most industry demanded REM, belonging to the light and light-medium groups.

АНАЛИЗ ПО ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС

Шарипов Х.Т.[1], *Бозоров А.Н.*[2], *Камолов Т.О.*[2], *Хошимханова М.А.*[3]

[1]Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
[2]ГУП «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете (ТГТУ) имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан
[3]Алмалыкский филиал ТГТУ имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

Узбекистан по накоплению ЗШО входит в число других стран с общим объемом более 12,5 млн.тонн. Согласно данных руководства АО "Yangi Angren IES", ТЭС является единственным крупным энерго предрприятием потребляющим бурый уголь Ангренского угольного месторождения в количестве от 2,5 до 3,0 млн. тонн в год с образованием золошлаковых отходов в количестве 130 тыс. тонн в год.

Золошлаковые отходы ТЭС наиболее широко используются в цементной промышленности в качестве вяжущего, для дорожного строительства как активная гидравлическая добавка в сочетании с неорганическими, битумными или полимерно-битумными вяжущими, в качестве наполнителя или малоактивной добавки взамен части цемента.

За счет технической реконструкции Ново-Ангренской ТЭС, вызванной необходимостью увеличения доли сжигаемого угля в топливном балансе станций, золошлаковые отходы будут достигать 1200,0 тыс. тн. в год. Это повлечет за собой потребности более значительных земельных площадей под золоотвалы и к необходимости использования еще большего количества воды, трубопроводов, насосных агрегатов для перекачки золошлаковой пульпы до места утилизации. Другим негативным последствием является ухудшение экологической обстановки региона, а содержание отвалов требует больших эксплуатационных затрат, влияющих на повышение себестоимости производства энергоносителей.

Вместе с тем отвальные золошлаки содержат значительные количества ценных компонентов, таких как: железо, алюминий, редкие и редкоземельные металлов и др., их комплексная переработка может существенно расширить сырьевую базу для производства этих металлов.

Выполненные нами исследования показали,что в отдельных пробах золы обнаружено высокое содержание редких, благородных, редкоземельных и попутных элементов в золах ТЭС Ангрена (по данным рентгенофлуорисцентного и пробирного анализа): Cu-500 г/т, Mo-50-100 г/т, La-150 г/т, Y-1000 г/т, Yb-100 г/т, Ge-10-100 г/т. По химическому и вещественному составу топливные шлаки представляют собой гетерогенную систему с переменным составом; где главными компонентами является кислотный SiO_2 и основные оксиды CaO, Fe реже MgO, а также нейтральные Al_2O_3.

При комплексной переработке 100 тыс.т ЗШО при среднем содержании оксида железа – 22–24%, двуокиси кремния – 36–42% при переработки 100 тыс.тонн. и сквозного извлечения 80% можно получить: - SiO_2 32 тыс.тонн.; - вторичный уголь – до 10–12 тыс.т; - железорудный концентрат – до 1,5–2 тыс.т; - драг. металлы – 20–60 кг.

Однако техногенные месторождения существенным образом отличаются от природных месторождений. За счет воздействия климатических условий происходит трансформация отходов и их формирования совершенно иные. Накопленные за многие годы техногенные отходы обладают уникальным минеральным составом и зачастую имеют сложное, нехарактерное для природных месторождений распределение полезных компонентов.

Исходя из технолого-минералогических особенностей разработана комплексная технология переработки ЗШО, которая предусматривает использование ряда технологических операций, включающих флотацию для отделения несгоревшего угля (недожог) являющийся товарным продуктом, мокрую магнитную сепарацию для отделения железа и фторидную технологию получения двуокиси кремния – «белой сажи» исходного сырья для получения кремния. Оставшиеся после удаления углерода, кремнезема, железа, глинозема шламы содержат редкие и редкоземельные металлы с высокой концентрацией.

Таким образом, в результате проведенных систематических исследований установлены физико-химические особенности отходов, представляющий собой технологическую минералогию ЗШО Последнее является научной основой для разработки комплексной технологии переработки.

ANALYSIS ON PROCESSING OF ASH WASTE TPP

Sharipov H.T.[1], *Bozorov A.N.*[2], *Kamolov T.O.*[2], *Khoshimkhanova M.A.*[3]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan
[2]GUP «Fan va tarakkiyot» at the Tashkent State Technical University (TSTU) named after Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan
[3]Almalyk branch of TSTU named after Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan

In terms of the accumulation of ash and slag waste, Uzbekistan is among other countries with a total volume of more than 12.5 million tons. According to the data of the management of JSC "Yangi Angren IES", The TPP is the only large energy enterprise that consumes brown coal from the Angren coal deposit in the amount of 2.5 to 3.0 million tons per year with the formation of ash and slag waste in the amount of 130 thousand tons per year.

Ash and slag waste from TPPs is most widely used in the cement industry as a binder, for road construction as an active hydraulic additive in combination with inorganic, bituminous or polymer-bitumen binders, as a filler or low-activity additive instead of a part of cement.

Due to the technical reconstruction of the Novo-Angrenskaya TPP, caused by the need to increase the share of burned coal in the fuel balance of the stations, ash and slag waste will reach 1200.0 thousand tons. in year. This will entail the need for more significant land areas for ash dumps and the need to use even more water, pipelines, pumping units for pumping ash and slag slurry to the disposal site. Another negative consequence is the deterioration of the ecological situation in the region, and the maintenance of the dumps requires high operating costs, affecting the increase in the cost of energy production.

At the same time, dump ash and slag contain significant amounts of valuable components, such as: iron, aluminum, rare and rare earth metals, etc., their complex processing can significantly expand the raw material base for the production of these metals.

Our studies have shown that in some ash samples a high content of rare, noble, rare-earth and associated elements was found in the ashes of the Angren TPP (according to X-ray fluorescence and assay analysis): Cu-500 g/t, Mo-50-100 g/t, La-150 g/t, Y-1000 g/t, Yb-100 g/t, Ge-10-100 g/t. n terms of chemical and material composition, fuel slags are a heterogeneous system with a variable composition; where the main components are acidic SiO_2 and basic oxides CaO, Fe less often MgO, as well as neutral Al_2O_3.

With integrated processing of 100 thousand tons of ash and slag waste with an average content of iron oxide – 22–24%, silicon dioxide – 36–42% during processing of 100 thousand tons. and through extraction of 80% you can get: - SiO_2 32 thousand tons; - secondary coal – up to 10–12 thousand tons; - iron ore concentrate – up to 1.5–2 thousand tons; - drag. metals – 20–60 kg.

However, technogenic deposits differ significantly from natural deposits. Due to the impact of climatic conditions, the transformation of waste and their formation is completely different. The man-made waste accumulated over many years has a unique mineral composition and often has a complex distribution of useful components, which is not typical for natural deposits.

Based on the technological and mineralogical features, a complex technology for ash and slag waste processing has been developed, which provides for the use of a number of technological operations, including flotation to separate unburned coal (underburning), which is a commercial product, wet magnetic separation to separate iron and fluoride technology for producing silicon dioxide – «white soot» raw materials for silicon production. The sludge remaining after the removal of carbon, silica, iron, alumina contains rare and rare earth metals with a high concentration.

Thus, as a result of the carried out systematic studies, the physicochemical characteristics of waste were established, which is the technological mineralogy of ash and slag waste. The latter is the scientific basis for the development of an integrated processing technology.

БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУРЬМЯНИСТЫХ-ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ BIONORD® СОВМЕЩЕННОЕ С ПРОЦЕССОМ СОРБЦИИ СУРЬМЫ ИЗ БИОПУЛЬПЫ

Белый А.В., Малашонок А.П., Солопова Н.В.

Исследовательский Центр АО «Полюс Красноярск», Красноярск, Россия

АО «Полюс Красноярск» успешно использует технологию BIONORD® для извлечения золота из флотоконцентрата руды Олимпиадинского месторождения. В рудах месторождения «Олимпиадинское» помимо золота, так же содержатся сульфиды сурьмы, которые могут служить исходным сырьём для производства металлической сурьмы, а также ее производных. В связи с этим были проведены исследования по различным вариантам получения сурьмянистого продукта. Одним из вариантов, который прорабатывался, было извлечение сурьмы из жидкой фазы пульпы, совмещенное с процессом биовыщелачивания флотоконцентратов руд Олимпиадинского месторождения.

Подход заключался в следующем. В реактор биоокисления вводился сорбент, селективный по отношению к сурьме. В процессе биоокисления сульфидов флотоконцентрата, и в частности, антимонита, происходило его окисление и сурьма, перешедшая в раствор, сорбировалась на смолу. Данная технология позволяла повысить комплексность переработки золотосодержащих руд и наряду с золотом, извлекать сурьму как товарный продукт.

Расход смолы составлял не более 5% от объема биопульпы в реакторе. Смолу на сорбцию подавали в сорбционных ячейках, выполненных из нержавеющей проволоки диаметром 0,6 мм. Величина отверстий в сетке достаточная для контакта раствора биопульпы и смолы, и удержания смолы внутри сетки. Использование сорбционных ячеек предотвращало контакт смолы с механическими частями перемешивающих устройств реактора и предотвращало ее износ, снижая расход смолы. Заполненная смолой ячейка устанавливалась в реактор до полного погружения столба смолы. После 24-часовой сорбции ячейка перемещалась в следующий вышестоящий реактор. Передвижку насыщенной смолы по реакторам проводили по принципу противотока от крайнего хвостового до загрузочного реактора. Такой способ подачи смолы позволяет наиболее полно извлекать ионы сурьмы из раствора биопульпы. После полного сорбционного цикла в течение не менее 24 часов ячейка с насыщенной смолой вынималась из реактора, смола выгружалась из ячейки и отправлялась на промывку, десорбцию сурьмы и регенерацию известными способами. А полученный биокек направлялся в гидрометаллургическое отделение для извлечения золота.

Смола, заряженная в сульфатную форму, селективно извлекала более 90% сурьмы из жидкой фазы биопульпы. Поскольку сорбент, помимо сурьмы, забирал на себя из жидкой фазы биопульпы часть железа и мышьяка, уменьшалось токсическое воздействие этих элементов на микроорганизмы, и процесс биоокисления проходил более интенсивно.

Введение анионообменных смол в биопульпу, непосредственно в реактор, позволяет извлекать из раствора эти металлы и оказывать значительное влияние на равновесие процессов растворения и окисления сульфидных минералов, что в конечном итоге сказывается на увеличении комплексности переработки золотосодержащих руд и более полном извлечение сурьмы из сернокислых растворов.

Данная технология не требует дополнительного оборудования. Баковое оборудование одновременно использовалось для двух процессов: биовыщелачивания флотоконцентрата и сорбции сурьмы и рекомендована для применения в процессах бактериального окисления сурьмянистых-золотомышьяковых флотоконцентратов.

BIOLEACHING OF ANTIMONY-GOLD-ARSENIC FLOTATION CONCENTRATES USING BIONORD® TECHNOLOGY COMBINED WITH THE PROCESS OF SORPTION OF ANTIMONY FROM BIOPULP

Belyi A.V., Malashonok A.P., Solopova N.V.

Research Center JSC «Polyus Krasnoyarsk», Krasnoyarsk, Russia

JSC Polyus Krasnoyarsk successfully uses BIONORD® technology to extract gold from flotation concentrate of ore from the Olympiada deposit. In addition to gold, the ores of the Olimpiada deposit also contain antimony sulfides, which can be used as a feedstock for the production of metallic antimony, as well as its derivatives. At this point, researches have been conducted on various options for obtaining antimony product. One of the options was the extraction of antimony from the liquid phase of the pulp, combined with the bioleaching process of flotation concentrates of the ores of the Olympiada deposit.

The approach was the following. An antimony-selective sorbent was introduced into the biooxidation reactor. During the process of biooxidation of sulphides of the flotation concentrate, and, particulary of antimonite, its oxidation took place and the antimony, which converted into solution, was sorbed onto ion exchange resin. This technology allows increase the complexity of processing gold-bearing ores and, along with gold, to extract antimony as a marketable product.

The resin consumption was no more than 5% of the biopulp volume in the reactor. The resin was fed for sorption in special sorption cells made of stainless steel wire 0,6 mm in diameter. The size of the holes in the mesh is sufficient for free contact of the biopulp solution and the resin, and to keep the resin inside the mesh. Use of sorption cells prevented the contact of the resin with mechanical parts of the reactor mixing devices and prevented its depreciation, reducing resin consumption. The resin-filled cell was installed in reactor until the resin volume was completely immersed.

After 24 hours of sorption, the cell was moved to the next upstream reactor. The transfer of saturated resin through the reactors has been conducted according to the principle of counterflow from the tail to the loading reactor. This method of resin supply allows the most complete extraction of antimony ions from the biopulp solution. After a complete sorption cycle for at least 24 hours, the cell with the saturated resin was removed from the reactor, the resin was unloaded from the cell and sent for washing, desorption of antimony and regeneration by well-known methods. And the resulting biocake was sent to the hydrometallurgical department for gold extraction.

The resin, charged in the sulfate form, selectively extracted more than 90% of the antimony from the liquid phase of the biopulp. Since the sorbent, in addition to antimony, took a part of iron and arsenic from the liquid phase of the biopulp, the toxic effect of these elements on microorganisms decreased, and the biooxidation process proceeded more intensively.

Addition of anion exchange resins in biopulp, directly into reactor, allows to extract these metal ions from the solution and might have a significant effect on equilibrium of processes of dissolution and oxidation of sulfide minerals, which ultimately has affects to increase the complexity of processing gold-bearing ores and more complete extraction of antimony from sulfuric acid solutions.

This technology does not require additional equipment. The tank equipment was simultaneously used for two processes: bioleaching of flotation concentrate and sorption of antimony. So, this technology can be recommended for use in processes of bacterial oxidation of antimony-gold-arsenic flotation concentrates.

ФИТОЭКСТРАКЦИЯ ПРОДУКТОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

Кинякин А.И.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

По приблизительным оценкам в России накоплено до 100 млрд т различных техногенных отходов с ежегодным их приростом более 2 млрд т. Перспективными по объемам и ресурсной ценности объектами являются рудные отвалы и хранилища лежалых хвостов флотации. Кроме того, лежалые отходы являются экологически опасными объектами, вызывая загрязнение природной среды. Помимо отчуждения или даже уничтожения огромных массивов хозяйственно значимых земель, при этом еще нарушаются функциональные связи компонентов экосистем. Нарушенные земли на севере России представляют особый интерес не только в качестве объектов рекультивации. Несколько десятков лет происходит интенсивное промышленное освоение северных регионов. При этом происходит сильное возрастание нагрузки на крайне уязвимые экосистемы. Фитодобыча, основанная на фитоэкстракции, подразумевает разработку малорентабельных рудных тел и хвостохранилищ с использованием растений. Она включает выращивание растений гипераккумуляторов, сбор урожая и переработку его для получения биоруды.

Многие дикорастущие растения нормально переносят высокие концентрации токсических веществ в почве, атмосфере и активно накапливают их в своих тканях без видимого ущерба для жизнедеятельности. Все это позволяет рассматривать их в качестве перспективных аккумулянтов-фиторемедиантов, а исследования в этой области считать целесообразными с точки зрения получения эффективных технологий ремедиации техногенных грунтов. Поэтому фитодобыча относится к экологически безопасным, эстетически приятным, неагрессивным и неразрушающим технологиям, имеющим высокую вероятность общественного признания и применения в промышленности.

Обьект исследования – руда и хвосты от переработки свинцовой руды Горевского месторождения.

В качестве аккумулянтов-фиторемедиантов исследовали горчицу белую, мятлик луговой, люцерну. При подборе культур для фитоэкстракции руководствовались следующими характеристиками используемых растений: биоэкологическая устойчивость, хорошо развитая, мощная корневая система, способность задерживать влагу, устойчивость к вымерзанию.

Установлено, что на скальных образцах семена всех культур не прорастают. При нанесении плодородного слоя высотой 4 см сверху образцов руды семена всех растений дали ростки. Наибольшую всхожесть показали семена горчицы. Динамика роста была различной. Высота саженцев через две недели составила 2,5,9 см для люцерны, мятлика и горчицы соответственно.

Определено, что корневая система наиболее сильно развита у горчицы. Но хорошо себя показал мятлик луговой. Следует отметить, что слабыми оказались ростки люцерны и горчицы, у этих культур количество погибших ростков было наибольшим. Мятлик луговой также зарекомендовал себя с хорошей стороны, всходы обильные и сильные. Там же где были посажены в один горшок горчица белая, мятлик луговой и люцерна наиболее жизнеспособны оказались – горчица белая и мятлик луговой, семена люцерны всходов не дали.

Результаты исследований показали, что наиболее перспективной культурой для фитоэкстракции является мятлик луговой и горчица белая. Дальнейшие исследования продолжаются.

PHYTOEXTRACTION OF PRODUCTS OF A MINING AND PROCESSING PLANT

Kinyakin A.I.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

According to rough estimates, Russia has accumulated up to 100 billion tons of various industrial wastes with an annual growth of more than 2 billion tons. Ore dumps and storage facilities for stale flotation tailings are promising in terms of volume and resource value. In addition, stale waste is an environmentally hazardous object, causing environmental pollution. In addition to the alienation or even destruction of huge tracts of economically significant lands, the functional connections of ecosystem components are also disrupted. Disturbed lands in the north of Russia are of particular interest not only as objects of reclamation. Intensive industrial development of the northern regions has been going on for several decades. At the same time, there is a strong increase in the load on extremely vulnerable ecosystems. Phyto-mining based on phytoextraction implies the development of marginal ore bodies and tailings using plants. It includes growing plants of hyperaccumulators, harvesting and processing it to obtain bio-ore.

Many wild plants normally tolerate high concentrations of toxic substances in the soil and atmosphere and actively accumulate them in their tissues without any visible damage to life. All this allows us to consider them as promising accumulants-phytoremediates, and to consider research in this area expedient from the point of view of obtaining effective technologies for remediation of technogenic soils. Therefore, phyto-mining is an environmentally friendly, aesthetically pleasing, non-aggressive and non-destructive technology that has a high probability of public recognition and industrial application.

The object of research is ore and tailings from the processing of lead ore from the Gorevskoye deposit.

White mustard, meadow bluegrass, and alfalfa were studied as accumulants-phytoremediates. When selecting crops for phytoextraction, we were guided by the following characteristics of the plants used: bioecological resistance, well-developed, powerful root system, the ability to retain moisture, resistance to freezing.

It was found that seeds of all crops do not germinate on rock samples. When a fertile layer 4 cm high was applied on top of the ore samples, the seeds of all plants sprouted. Mustard seeds showed the highest germination capacity. The growth dynamics were different. The height of the seedlings after two weeks was 2.5.9 cm for alfalfa, mint and mustard, respectively.

It has been determined that the root system is most strongly developed in mustard. But meadow bluegrass showed itself well. It should be noted that the sprouts of alfalfa and mustard turned out to be weak; in these crops, the number of dead sprouts was the greatest. Meadow bluegrass also proved to be a good side, the shoots are abundant and strong. In the same place where white mustard, meadow bluegrass and alfalfa were planted in one pot, the most viable were white mustard and meadow bluegrass, alfalfa seeds did not germinate.

The research results have shown that the most promising crops for phytoextraction are meadow bluegrass and white mustard. Further research is ongoing.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ АРСЕНОПИРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Звонцов Н.О., Дизер О.А., Каримов К.А., Рогожников Д.А.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Российская Федерация

В настоящее время упорному золотосодержащему сырью уделяется все большее внимание. Главной причиной упорности арсенопиритовых концентратов является тонкая вкрапленность золота в основных вмещающих минералах – арсенопирите и пирите. Золото в таких минералах содержится в субмикроскопическом виде, что не позволяет его извлечь без их предварительного вскрытия. Доказано, что упорность золота, ассоциированного с сульфидами, связана с наличием не только наночастиц самородного золота, но также твердого раствора, коллоидных частиц, поверхностного золота.

Обжиг является одним из эффективных способов переработки данного типа сырья. Однако для достижения нужного показателя извлечения золота, обжиг часто проводят в две стадии, что существенно увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы. Кроме того, немалых вложений стоит обезвреживание и утилизация побочных продуктов, содержащих мышьяк, сурьму и другие примеси. Рассматриваемый способ низкотемпературного обжига позволяет частично решить данную проблему.

Обжиг проводится при низких температурах относительно традиционного окислительного обжига: в диапазоне 200–400°C. Главной целью процесса является диссоциация высших сульфидов концентрата, с содержанием мышьяка, таких как арсенопирит, и минимизация процессов образования летучих соединений мышьяка. При таком процессе мышьяк практически не попадет в печные газы и не потребует дополнительных мер по его улавливанию и нейтрализации. При дальнейшей переработке с помощью выщелачивания можно отделить соединения мышьяка от основной массы ценных компонентов и, вывести мышьяк в концентрированный продукт для дальнейшего использования либо утилизации. Из оставшегося после выщелачивания кека золото можно извлечь при помощи традиционного цианирования.

В настоящее время на кафедре Металлургии цветных металлов Уральского федерального университета проводятся теоретические и лабораторные исследования двух вариантов низкотемпературного обжига: в инертной атмосфере азота и окислительного. При первом варианте данного обжига изучается степень распределения мышьяка по образовавшимся продуктам, которые, в основном, представлены различными соединениями серы с мышьяком, а также, в меньшей степени, оксидами мышьяка. Это позволит разработать дальнейший план экспериментов по отделению мышьяка от основной массы ценных компонентов. При втором варианте изучается возможность интенсификации процессов диссоциации высших сульфидов не только мышьяка, но и железа, меди, цинка и др. Это позволит облегчить дальнейшее вскрытие упорного золота на этапе выщелачивания. Дальнейшее отделение мышьяка от основной массы ценных компонентов исследуется на примере выщелачивания в серной кислоте.

Основной проблемой на данном этапе исследований является поиск таких параметров процесса низкотемпературного обжига, при которых достигается максимальная эффективность, выражаемая в: степени диссоциации высших сульфидов, формах и концентрациях мышьяка в продуктах обжига и выщелачивания, а также степени извлечения золота.

Полученные на данный момент результаты лабораторных исследований показывают, что во время обжига мышьяк не переходит в газовую фазу, что не требует дополнительных мер по очистке и нейтрализации отходящих газов. Данный результат подтверждает, что метод низкотемпературного обжига является перспективным не только с точки зрения снижения затрат на утилизацию мышьяксодержащих соединений, но также с точки зрения улучшения экологической ситуации, неизменно связанной с переработкой мышьяксодержащего сырья.

STUDIES ON THE COMBINED PROCESSING OF REFRACTORY ARSENOPYRITE CONCENTRATES

Zvontsov N.O., Dizer O.A., Karimov K.A., Rogozhnikov D.A.

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation

At present, more and more attention is paid to refractory gold-bearing raw materials. The main reason for the persistence of arsenopyrite concentrates is the fine dissemination of gold in the main host minerals – arsenopyrite and pyrite. Gold in such minerals is contained in a submicroscopic form, which makes it impossible to extract it without preliminary opening. It has been proved that the refractoriness of gold associated with sulfides is linked with the presence of not only nanoparticles of native gold, but also a solid solution, colloidal particles, and surface gold.

Roasting is one of the most effective ways of processing this type of raw material. However, to achieve the desired gold recovery rate, roasting is often carried out in two stages, which significantly increases capital and operating costs. In addition, the neutralization and disposal of by-products containing arsenic, antimony and other impurities is a significant investment. The considered method of low-temperature roasting allows to partially solve this problem.

Roasting is carried out at low temperatures relative to traditional oxidative roasting: in the range of 200–400°C. The main goal of the process is to dissociate higher concentrate sulfides containing arsenic, such as arsenopyrite, and to minimize the formation of volatile arsenic compounds. With this process, arsenic practically does not get into the furnace gases and does not require additional measures to capture and neutralize it. During further processing, using leaching, it is possible to separate arsenic compounds from the bulk of valuable components and, to remove arsenic into a concentrated product for further use or disposal. Gold from the leached cake can be recovered using traditional cyanidation.

At present, in Ural Federal University in the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals conducts theoretical and laboratory studies of two options for low-temperature roasting: in an inert nitrogen atmosphere and an oxidizing one. In the first option of this roasting, the degree of distribution of arsenic over the resulting products, which are mainly represented by various compounds of sulfur with arsenic, and, to a lesser extent, arsenic oxides, is studied. This will make it possible to develop a further plan of experiments for the separation of arsenic from the bulk of valuable components. In the second option, the possibility of intensifying the dissociation processes of higher sulfides not only of arsenic, but also of iron, copper, zinc, etc. is being studied. This will facilitate further opening of refractory gold at the leaching stage. Further separation of arsenic from the bulk of valuable components is investigated using the example of leaching in sulfuric acid.

The main problem at this stage of studying is the search for such parameters of the low-temperature roasting process at which the maximum efficiency is achieved, expressed in: the degree of dissociation of higher sulfides, the forms and concentrations of arsenic in the products of roasting and leaching, as well as the degree of gold recovery.

The results of laboratory studies obtained so far show that during roasting, arsenic does not pass into the gas phase, which does not require additional measures to purify and neutralize waste gases. This result confirms that the low-temperature roasting method is promising not only from the point of view of reducing the cost of utilizing arsenic-containing compounds, but also from the point of view of improving the environmental situation, which is invariably associated with the processing of arsenic-containing raw materials.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УПОРНОГО СУЛЬФИДНОГО МЕДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО КОНЦЕНТРАТА

Дизер О.А., Бабинцев А.А., Третьяк М.А., Каримов К.А., Рогожников Д.А.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

В медной промышленности наблюдается большой интерес к разработке и использованию медно-мышьяковых месторождений. В то время как большинство заводов, как правило, используют традиционные технологии переработки, истощение медных руд создало конкуренцию за разработку и внедрение новых технологических решений для обработки медно-мышьяковых руд, содержащих такие минералы, как энаргит, лузонит, теннантит и др. Тем не менее, последующая переработка концентратов меди со значительным количеством мышьяка представляет собой значительную металлургическую проблему с точки зрения, как выделения мышьяка, так и его стабилизации в экологически безопасной форме.

Сложности пирометаллургических способов привели к рассмотрению нескольких гидрометаллургических вариантов переработки подобных концентратов. На кафедре металлургии цветных металлов занимаются разработкой перспективного способа – азотнокислотное выщелачивание, позволяющее за счёт высокого окислительного потенциала окислителя перевести основные компоненты медно-мышьяковистого сырья (медь, цинк, железо, мышьяк и серу) в раствор, с дальнейшим селективным выделением цветных металлов. Важным преимуществом данного процесса является возможность улавливания образующихся нитрозных газов с последующей регенерацией азотной кислоты, тем самым значительно снижаются затраты на реагент-окислитель.

В результате проведения исследований по азотнокислотному выщелачиванию медно-мышьяковистого сульфидного сырья (S – 39,4%; Fe – 27,9%; Cu – 18%; Zn – 4,83%; As – 2,91%) установлены основные параметры ведения данного процесса: температура – 80°C, соотношение Ж:Т – 6:1, концентрация азотной кислоты – 12 моль, время – 60 мин. При данных параметрах извлечение железа, меди, мышьяка, серы и цинка в раствор составляют более 90%.

В связи с высоким расходом азотной кислоты (требуемая концентрация 12 моль) в данный момент проводятся исследования с дополнительным введением в процесс пиритного концентрата и ионов железа (III) в виде $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Используемые добавки позволяют значительно уменьшить расход азотной кислоты, при этом извлечение ценных компонентов остаётся на таком же высоком уровне, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Условия и результаты азотнокислотного выщелачивания Cu-As концентрата

№ п/п	Концентрация Fe^{3+}, г/дм^3	Количество пирита, г	Концентрация HNO_3, моль/дм^3	Извлечение, %				
				Fe	As	S	Cu	Zn
1	0	0	12	99,5	97,3	91,5	95,3	96,8
2	0	5	6	80,1	74,2	62,2	76,6	87,1
3	10	0	6	84,3	87,3	78,7	82,2	85,68
4	10	5	6	96,2	95,2	90,6	93,6	99,8

В дальнейшем планируется проведение исследований с селективным извлечением меди и цинка из растворов азотнокислотного выщелачивания и выделением мышьяка в его нетоксичные и пригодные для захоронения формы.

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF REFRACTORY SULFIDE COPPER-ARSENIC CONCENTRATE

Dizer O.A., Babincev A.A., Tretiak M.A., Karimov K.A., Rogozhnikov D.A.

«Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Yekaterinburg, Russia

There is a great interest in the development and recovery of copper-arsenic fields in the copper industry. While most plants tend to use traditional processing technologies, the depletion of copper ores has created competition for the development and introduction of new technological solutions for processing copper-arsenic ores containing minerals such as enargite, lusonite, tennantite, etc. Nevertheless, the subsequent processing of copper concentrates with a significant amount of arsenic is an important metallurgical problem in terms of both the extraction of arsenic and its stabilization in an environmentally safe form.

The complexities of pyrometallurgical methods have led to the consideration of several hydrometallurgical options for processing such concentrates. The Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals is developing a promising method – nitric acid leaching, which allows transferring the main components of copper-arsenic raw materials (copper, zinc, iron, arsenic and sulfur) into solution, due to the high oxidizing potential of the oxidizer, with further selective separation of non-ferrous metals. An important advantage of this process is the possibility of capturing nitrous gases with the regeneration of nitric acid, thereby it is significantly reducing the cost of the oxidizing reagent.

As a result of studies on nitric acid leaching of copper-arsenic sulphide raw materials (S – 39.4%; Fe – 27.9%; Cu – 18%; Zn – 4.83%; As – 2.91%), the main parameters were established: temperature – 80°C, Liquid:Solid ratio – 6:1, concentration of nitric acid – 12 mol, time – 60 minutes. These parameters allow extracting more than 90% of iron, copper, arsenic, sulfur and zinc into the solution.

Due to the high expense of nitric acid (the required concentration is 12 mol), studies are currently underway with the additional introduction of pyrite concentrate and iron (III) ions in the form of $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. The additives used can significantly reduce the consumption of nitric acid, while the extraction of valuable components remains at the same high level, the results are presented in Table 1.

Table 1.

Conditions and results of nitric acid leaching of Cu-As concentrate

№	Fe^{3+} concentration, g/dm^3	Amount of pyrite, g	HNO_3 concentration, mmol/L	Extraction, %				
				Fe	As	S	Cu	Zn
1	0	0	12	99,5	97,3	91,5	95,3	96,8
2	0	5	6	80,1	74,2	62,2	76,6	87,1
3	10	0	6	84,3	87,3	78,7	82,2	85,68
4	10	5	6	96,2	95,2	90,6	93,6	99,8

It is planned to conduct the selective extraction of copper and zinc from solutions of nitric acid leach and arsenic release in a non-toxic and suitable for disposal form in future studies.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ГИББСИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ

Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Дюсенова С.Б., Касымжанова А.К.

АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Получение глинозема из бокситов, основного сырья глиноземной промышленности, базируется на двух основных способах: способе Байера и способе спекания. Получение глинозема по способу Байера экономически более выгодно, но и более требовательно к качеству бокситового сырья. Способ предполагает вовлечение в переработку бокситов с кремниевым модулем выше 6–7 ед. В Республике Казахстан отсутствуют месторождения бокситов, пригодные для непосредственной переработки по способу Байера.

Используемые в настоящее время на Павлодарском алюминиевом заводе АО «Алюминий Казахстана» в производстве по последовательно-комбинированному способу Байер-спекание бокситы Красногорского месторождения, отличаются низким кремниевым модулем и повышенным содержанием вредных компонентов: сидерита, шамозита, гематита, пирита, органических и прочих примесей, причем качество их ухудшается, что приводит к резкому ухудшению состава растворов, промпродуктов и снижению технико-экономических показателей. Это обстоятельство является основанием для выполнения комплекса теоретических и технологических исследований для разработки эффективной технологии.

В связи с необходимостью вовлечения в сферу переработки большинства бокситов месторождений Казахстана предлагается новая технология переработки низкокачественных гиббсит-каолинитовых бокситов с предварительным двухстадиальным обогащением. Технология включает предварительную химическую активацию, которая позволяет трансформировать фазовый состав перед гравитационным обогащением и эффективно удалить кремний при последующей термохимической обработке и получить сырье пригодное для производства глинозема способом Байера.

В ходе исследований был изучен фазовый состав гиббсит-каолинитового боксита Красногорского месторождения, который представлен гиббситом, каолинитом, сидеритом, гидроалюмосиликатом, кварцем, силикатом кальция, гематитом, оксидом титана и оксидом ферротитана. Электронно-микроскопический анализ исходного боксита показал, что крупно-кристаллическая фракция плотно запрессована мелкой. Общий кремниевый модуль пробы составляет 3,45. Кремниевый модуль мелкой фракции равен 2,19, крупной фракции – 4,01.

Термодинамический расчет процесса химической активации боксита в растворе гидрокарбоната натрия показал высокую вероятность протекания реакций с образованием карбоната кальция, гидроалюмокарбоната натрия.

После химической активации боксита в растворе гидрокарбоната натрия происходит отделение мелкодисперсной фракции от крупной и изменения фазового состава – исчезает фаза силиката кальция и образуется фаза кальцита.

При температурах химической активации 120°С, продолжительности более 120 минут и 200°С, продолжительности более 40 минут в боксите образуется фаза гидроалюмокарбоната натрия (даусонита), которая уплотняет минеральную структуру и делает невозможным проведение дальнейшего обогащения методами гравитации, поэтому при выборе условий активации необходимо исключить возможность образования данной фазы и ее отрицательное влияние.

При гравитационном обогащении боксита кремниевый модуль выделяемой крупнозернистой гиббситовой фракции повышается с увеличением продолжительности предварительной химической активации, однако при этом увеличиваются потери Al_2O_3 с мелкозернистой каолинитовой фракцией.

В исследованиях определена зависимость влияния химической активации на результаты гравитационного обогащения боксита и возможность переработки его по способу Байера.

THE RESEARCH OF LOW-QUALITY GIBBSIT-KAOLINITE BOXITES CHEMICAL ACTIVATION PROCESS

Gladyshev S.V., Abdulvaliyev R.A., Dyussenova S.B., Kassymzhanova A.K.

JSC «Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation», Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

Obtaining alumina from bauxite, the main raw material of the alumina industry, is based on two main methods: the Bayer method and the sintering method. The production of alumina by the Bayer method is more economically profitable, but also more demanding on the quality of bauxite raw materials. The method involves the involvement in the processing of bauxite with a silicon module above 6–7 units. There are no bauxite deposits in the Republic of Kazakhstan that are suitable for direct processing by the Bayer process.

The bauxites of the Krasnogorsk deposit, currently used at the Pavlodar aluminum plant «Aluminum of Kazakhstan» JSC in the production of the sequential-combined method Bayer-sintering, are characterized by a low silicon modulus and an increased content of harmful components: siderite, chamosite, hematite, pyrite, organic and other impurities, moreover, their quality deteriorates, which leads to a sharp deterioration in the composition of solutions, industrial products and a decrease in technical and economic indicators. This circumstance is the basis for carrying out a set of theoretical and technological research for the development of an effective technology.

In connection with the need to involve in the processing of most of the bauxite deposits of Kazakhstan, a new technology for processing low-quality gibbsite-kaolinite bauxite with preliminary two-stage enrichment is proposed. The technology includes preliminary chemical activation, which allows transforming the phase composition before gravitational enrichment and effectively removing silicon during subsequent thermochemical treatment and obtaining raw materials suitable for the production of alumina by the Bayer method.

In the course of the research, the phase composition of gibbsite-kaolinite bauxite of the Krasnogorsk deposit was studied, which is represented by gibbsite, kaolinite, siderite, hydroaluminosilicate, quartz, calcium silicate, hematite, titanium oxide and ferrotitanium oxide. Electron-microscopic analysis of the original bauxite showed that the coarse-crystalline fraction is tightly pressed by the fine one. The total silicon modulus of the sample is 3.45. The silicon modulus of the fine fraction is 2.19, and that of the coarse fraction is 4.01.

Thermodynamic calculation of the process of chemical activation of bauxite in a solution of sodium bicarbonate showed a high probability of reactions with the formation of calcium carbonate, sodium hydroaluminocarbonate.

After chemical activation of bauxite in a sodium bicarbonate solution, the fine fraction is separated from the coarse fraction and the phase composition changes – the calcium silicate phase disappears and the calcite phase is formed.

At temperatures of chemical activation of 120°C, duration of more than 120 minutes and 200°C, duration of more than 40 minutes, a phase of sodium hydroaluminocarbonate (dawsonite) is formed in bauxite, which densifies the mineral structure and makes it impossible to carry out further enrichment by gravity methods, therefore, when choosing the activation conditions, it is necessary to exclude the possibility formation of this phase and its negative impact.

With the gravitational enrichment of bauxite, the silicon modulus of the separated coarse-grained gibbsite fraction increases with an increase in the duration of the preliminary chemical activation, however, the loss of Al_2O_3 with the fine-grained kaolinite fraction increases.

In the studies, the dependence of the effect of chemical activation on the results of gravitational enrichment of bauxite and the possibility of processing it by the Bayer method was determined.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Фалин К.М., *Косицкая Т.Ю., Зайцев П.В.*

ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

При флотационном обогащении преимущественно сульфидных никелевых руд часто получают концентраты с высоким содержанием магния, в которых часть цветных металлов ассоциирована с окисленными минералами, что ограничивает извлечение ценных компонентов. Высокое содержание магния снижает стоимость никелевых концентратов при их продаже для дальнейшей пирометаллургической переработки.

Повысить технологические и экономические показатели переработки таких руд может гидрометаллургическое обогащение флотоконцентратов. Одним из вариантов является обработка серной кислотой с целью перевода в раствор магния. При этом в раствор переходит и часть цветных металлов и железа.

В работе экспериментальной проверке были подвергнуты 6 флотоконцентратов с 3 различных участков сульфидного никелевого месторождения. Исследованные материалы можно поделить на две группы по содержанию никеля – бедные и богатые. Состав бедных концентратов, % масс.: Ni 4,5-5,1; MgO 12,4-18,9; Cu 1,3-2,6; Co 0,14-0,16; Fe 22,9-25,5; S 8,4-15,0. Состав богатых концентратов, % масс.: Ni 7,2-8,5; MgO 9,1-15,8; Cu 2,0-4,2; Co 0,23-0,26; Fe 23,7-32,3; S 14,9-23,2.

Главной задачей данной работы был поиск условий, обеспечивающих максимальное разложение магниевых минералов с переводом Mg в раствор при минимальном растворении тяжёлых цветных металлов. Особое внимание уделяли таким аспектам как потребление серной кислоты, переход в раствор сопутствующих металлов и вероятность их накопления в технологических схемах с оборотом жидкой фазы.

В работе показано, что предпочтительным является следующий режим: T=95°C, pH=0,5, Ж:Т=4, продолжительность 6 ч. Результаты гидрометаллургического обогащения приведены в таблице 1.

Различия в потреблении кислоты и составах остатков выщелачивания обусловлены особенностями минералогического состава флотоконцентратов.

При гидрометаллургическом удалении Mg выход кека составляет 60–80%, что дополнительно повышает качество конечных концентратов. При этом, до 10% Ni и до 50% Cu переходит в раствор. Для их выделения предусмотрена дополнительная операция осаждения реагентами-сульфидизаторами. Полученный сульфидный осадок может быть объединён с товарным никелевым концентратом, дополнительно повышая его качество. Магний из растворов может быть успешно выделен в виде товарного гептагидрата сульфата магния путем выпарки-кристаллизации.

Таблица 1.

Результаты гидрометаллургического обогащения

Концентрат	Потр. H_2SO_4, кг/т	Переход в раствор, %				Содержание в остатке, % масс.			
		Ni	MgO	Cu	Fe	Ni	MgO	Cu	Fe
К1-1 (богатый)	313	6,1	64,6	4,7	18,8	9,7	3,9	4,8	34,2
К1-2 (бедный)	407	9,3	51,2	12,2	24,3	6,0	9,7	2,7	21,8
К2-1 (богатый)	593	6,7	75,0	30,9	32,6	10,9	6,0	2,1	21,7
К2-2 (бедный)	687	10,3	77,5	49,9	49,0	6,1	8,4	1,0	12,6
К3-1 (богатый)	403	1,5	55,9	17,6	34,4	9,9	7,6	2,2	26,0
К3-2 (бедный)	506	8,7	64,3	28,5	38,6	7,0	9,8	1,5	20,3

В ходе исследований показано, что для флотоконцентратов всех участков достигаются высокие показатели по извлечению Mg в раствор (> 50%) с получением кондиционных концентратов, содержащих до 10% MgO. Конечное отношение MgO/Ni снижается с 1,26–1,86 в исходных флотоконцентратах до 0,40–0,77 в остатках кислотной обработки для богатых концентратов; и с 2,75–3,71 до 1,38–1,62 – для бедных.

HYDROMETALLURGICAL UPGRADE OF MAGNESIUM-CONTAINING NICKEL CONCENTRATES

Falin K.M., Kositskaya T.Y., Zaytsev P.V.

LLC «Scientific Research Center «Hydrometallurgy», St. Petersburg, Russia

Upgrade of sulfide nickel ores by flotation often produces concentrates with a high magnesium content, in which some non-ferrous metals are associated with oxidized minerals, this phenomenon limits the extraction of valuable components. The high magnesium content reduces the cost of nickel concentrates when they are sold for further pyrometallurgical processing.

Hydrometallurgical upgrade of flotation concentrates can increase the technological and economic indicators of processing of such ores. One of the options is the treatment with sulfuric acid in order to extract magnesium to a liquid solution. Meanwhile, a part of non-ferrous metals and iron also passes into the solution.

In the research, 6 flotation concentrates from 3 different sites of a sulfide nickel deposit were subjected to experimental verification. The studied materials can be divided into two groups according to the nickel content – high grade and low grade. The composition of poor concentrates, % by weight: Ni 4,5-5,1; MgO 12,4-18,9; Cu 1,3-2,6; Co 0,14-0,16; Fe 22,9-25,5; S 8,4-15,0. The composition of rich concentrates, % by weight: Ni 7,2-8,5; MgO 9,1-15,8; Cu 2,0-4,2; Co 0,23-0,26; Fe 23,7-32,3; S 14,9-23,2.

The main task of this research was to find conditions that ensure the maximum decomposition of magnesium minerals and extraction of Mg into solution with minimal dissolution of heavy non-ferrous metals. Particular attention was paid to such aspects as the consumption of sulfuric acid, the extraction to a solution of related metals and the probability of their accumulation in process flowsheet with a circulation of the liquid phase.

The research shows that the following parameters is preferable: T=95°C, pH=0,5, L:S=4, duration 6 hours. The results of hydrometallurgical upgrade are shown in Table 1.

Table 1.

Results of hydrometallurgical upgrade

Concentrate	Consumption H_2SO_4, kg/t	Extraction to solution, %				Content in cake, % масс.			
		Ni	MgO	Cu	Fe	Ni	MgO	Cu	Fe
K1-1 (high grade	313	6,1	64,6	4,7	18,8	9,7	3,9	4,8	34,2
K1-2 (low grade)	407	9,3	51,2	12,2	24,3	6,0	9,7	2,7	21,8
K2-1 (high grade)	593	6,7	75,0	30,9	32,6	10,9	6,0	2,1	21,7
K2-2 (low grade)	687	10,3	77,5	49,9	49,0	6,1	8,4	1,0	12,6
K3-1 (high grade)	403	1,5	55,9	17,6	34,4	9,9	7,6	2,2	26,0
K3-2 (low grade)	506	8,7	64,3	28,5	38,6	7,0	9,8	1,5	20,3

Differences in the acid consumption and the composition of leaching cakes are due to the peculiar properties of the mineralogical composition of flotation concentrates.

With hydrometallurgical extraction of Mg, the cake yield is 60–80%, which further improves the quality of the final concentrates. Meanwhile, up to 10% Ni and up to 50 % Cu passes into the solution. An additional precipitation operation with sulfidizing reagents is provided for their extaction. The resulting sulfide precipitate can be combined with commercial nickel concentrate, further improving its quality. Magnesium from solutions can be successfully extracted in the form of commercial magnesium sulfate heptahydrate by evaporation-crystallization.

During the research, it was shown that for all investigated concentrates high rates of Mg extraction into solution (> 50%) are achieved with the production of conditioned concentrates containing up to 10% MgO. The final MgO/Ni ratio decreases from 1,26-1,86 in the initial flotation concentrates to 0,40-0,77 in the acid treatment cakes for high grade concentrates; and from 2,75-3,71 to 1,38-1,62 for low grade ones.

ОБОГАЩЕНИЕ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Дюсенова С.Б., Имангалиева Л.М.

АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Постоянное снижение объемов добычи высококачественных бокситов является объективной основой переработки альтернативных глиноземсодержащих сырьевых источников, однако высокие эксплуатационные затраты, энергоемкость и низкая эффективность известных способов добычи, обогащения и переработки такого сырья сдерживают их вовлечение в производство.

Каолинитовые глины могут служить дополнительным источником глинозема как в виде добавки для улучшения в процесс спекания красного шлама путем снижения содержания железа, так и для самостоятельной переработки на глинозем. Наиболее перспективным в Республике Казахстан является Алексеевское месторождение каолинитов, располагающее запасами более 200 млн. тон сырья и благоприятными условиями добычи.

Для создания рентабельной технологии переработки каолинитовых глин предлагается проведение операции предварительной химической активации исходного сырья в голове процесса, которая позволяет при дальнейшем гравитационном обогащении эффективно выделить качественные каолинитовый и кварцевый продукты, что значительно уменьшает поток материалов, поступающих на спекание. Предварительная химическая активация является ключевой операцией предлагаемой технологии, она позволяет не только повысить эффективность гравитационного обогащения, но и положительно сказывается на дальнейшей гидрохимической переработке. При разработке технологии в исследованиях учтено, что оптимальные режимы проведения операции предварительной химической активации и переработка зависят от особенности исходного сырья.

При проведении исследований, методами химического, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического анализов, изучен вещественный состав представительной пробы глины Алексеевского месторождения и ее каолинитовой и кварциевой фракции. Каолинитовая фракция входит в состав класса крупности – 0,05, ее фазовый состав представлен каолинитом, мусковитом и кварцем.

В процессе химической активации в растворе гидрокарбоната натрия произошли изменения в фазовом составе каолинитовой фракции: уменьшилось процентное содержание фракции каолинита; появились новые фазы мусковит и алюмосиликат натрия; увеличилось количество кварца. Уменьшение содержания химической стойкой фракции каолинита и появление новых алюмосиликатных фаз позволит, в дальнейшем повысить эффективность переработки каолинитовой фракции для извлечения Al_2O_3.

Исследования зависимости выхода Al_2O_3 в каолинитовую фракцию от температуры, продолжительности, отношении Ж:Т и концентрации раствора гидрокарбоната натрия показали:

– максимальный выход 79,36% получен при температуре 150°C;
– с увеличением продолжительности химической активации увеличивается выход Al_2O_3 в каолинитовую фракцию;
– выход практически не зависит ототношения Ж:Т при химической активации и возрастает с увеличением концентрации раствора гидрокарбоната натрия.

Оптимальным режимом проведения предварительной химической активации каолинитовой глины Алексеевского месторождения следует считать температуру 150°C, продолжительность 120 минут и концентрация раствора гидрокарбоната натрия 120 г/дм^3.

Разрабатываемая нами технология переработки каолинитовых глин с применением новых технических решений позволит при реализации проекта создать высокорентабельное производство с получением востребованных товарных продуктов.

PROCESSING OF KAOLINITE CLAY OF ALEKSEEVSKY DEPOSIT

Abdulvaliyev R.A., Gladyshev S.V., Dyussenova S.B., Imangaliyeva L.M.

JSC «Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation», Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

A constant decrease in the production of high-quality bauxite is an objective basis for the processing of alternative alumina-containing raw materials, however, high operating costs, energy intensity and low efficiency of the known methods of mining, enrichment and processing of such raw materials restrain their involvement in production.

Kaolinite clays can serve as an additional source of alumina both as an additive to improve the sintering process of red mud by reducing the iron content, and for independent processing into alumina. The most promising in the Republic of Kazakhstan is the Alekseevsky kaolinite deposit, which has reserves of more than 200 million tons of raw materials and favorable production conditions.

To create a cost-effective technology for processing kaolinite clays, it is proposed to carry out a preliminary chemical activation of the feedstock at the head of the process, which allows, with further gravitational enrichment, to effectively isolate high-quality kaolinite and quartz products, which significantly reduces the flow of materials entering for sintering. Preliminary chemical activation is a key operation of the proposed technology, it allows not only to increase the efficiency of gravity concentration, but also has a positive effect on further hydrochemical processing. When developing the technology in the research, it was taken into account that the optimal modes of conducting the operation of preliminary chemical activation and processing depend on the characteristics of the feedstock.

When conducting research, by methods of chemical, X-ray fluorescence, X-ray phase and thermal analyzes, the material composition of a representative sample of the Alekseevsky deposit and its kaolinite and quartz fractions was studied. The kaolinite fraction is included in the size class – 0.05, its phase composition is represented by kaolinite, muscovite and quartz.

In the process of chemical activation in the sodium bicarbonate solution, changes occurred in the phase composition of the kaolinite fraction: the percentage of the kaolinite fraction decreased; new phases of muscovite and sodium aluminosilicate appeared; the amount of quartz increased. A decrease in the content of the chemical stable fraction of kaolinite and the appearance of new aluminosilicate phases will further increase the efficiency of processing the kaolinite fraction for the extraction of Al_2O_3.

Studies of the dependence of the Al_2O_3 yield in the kaolinite fraction on temperature, duration, L: T ratio and concentration of sodium bicarbonate solution have shown:

– the maximum yield of 79.36% was obtained at a temperature of 150°C;
– with an increase in the duration of chemical activation, the yield of Al_2O_3 in the kaolinite fraction increases;
– the yield is practically independent of the ratio W: S during chemical activation and increases with an increase in the concentration of sodium bicarbonate solution.

The optimal mode for preliminary chemical activation of the kaolinite clay of the Alekseevsky deposit should be considered a temperature of 150°C, a duration of 120 minutes and a concentration of sodium bicarbonate solution of 120 g/dm^3.

The technology we are developing for the processing of kaolinite clays with the use of new technical solutions will allow, during the implementation of the project, to create a highly profitable production with the receipt of demanded marketable products.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, РФ

Разработанный и экспериментально подтвержденный способ восстановления свинца непосредственно из сульфидных соединений минерального и технологического происхождения собственной сульфидной серой обладает совокупностью качеств, в том числе, обеспечивает глубокая металлизацию свинца, протекает при сравнительно низкой температуре (550–700°С), характеризуется высокой скоростью и исключает образование кислородных соединений серы и углерода.

При этом выявлен сравнительно большой расход щелочи (NaOH), используемой в качестве технологической среды при осуществлении восстановительного процесса. Так, например, при восстановлении свинца из сульфидного Горевского концентрата, содержащего 59% извлекаемого металла, в процессе участвует до 250% щелочи от массы концентрата. Последнее связано с необходимостью снижения вязкости щелочного плава, когда температура процесса составляет 550–600°С. Расходуемая NaOH может быть разделена на химически связываемую (вследствие реакций диспропорционирования серы) и свободную, необходимую для растворения в ней получаемых солей.

Процесс восстановления свинца собственной сульфидной серой складывается из металлизации с накапливанием элементной серы, которая в щелочной среде диспропорционирует с образованием сульфидной и сульфатной форм – Na_2S и Na_2SO_4 при мольном соотношении 3:1. Ранее проведены исследования влияния химизма диспропорционирования, связанные с получением тиосульфатов или сульфитов натрия в совокупности с сульфидом натрия. Было установлено, что изменение химизма несущественно влияет на потребление щелочи.

Другое направление исследований связано с возможностью получения серосульфидных соединений натрия $Na_2S \cdot S_n^{\,0}$. Такой подход позволяет существенно снизить химические потери NaOH, особенно при получении соединений Na_2S_5. Показано, что процесс существенно зависит от температуры – чем ниже температура, тем большее количество частиц S^0 присутствует в соединении (в интервале температур 450–650°С).

Было исследовано влияние расхода сульфата натрия на гомогенность и вязкость системы $NaOH–Na_2SO_4$ и установлено, что жидкотекучей и однородной она сохраняется при температуре 550°С и массовом отношении сульфата натрия и щелочи, составляющем 1,5. Образующийся сульфид натрия влияет на физические свойства сульфидно-сульфатного щелочного плава, увеличивая его вязкость. Предложено в восстановительную систему вводить окислитель с целью превращения сульфидной серы в сульфатную. Введение кислорода обеспечивает протекание реакции сульфатизации.

Экспериментально подтверждена справедливость такого решения на чистом сульфиде свинца и на сульфидном свинцовом концентрате, полученном из руды Горевского месторождения. Установлено положительное влияние окислителя на скорость восстановительных процессов, а также существенное снижение расхода щелочи (до 33,6% от массы концентрата). Общее количество NaOH, участвующей в процессе восстановления свинца из сульфида снижается до 80%. При этом, скорость восстановительного процесса возрастает примерно в 1,5 раза.

OPTIMIZATION OF REAGENT CONSUMPTION IN THE PROCESS OF DIRECT REDUCTION OF LEAD FROM SULFIDE COMPOUNDS

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

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, RF

The developed and experimentally confirmed method for the reduction of lead directly from sulfide compounds of mineral and technological origin with its own sulfide sulfur has a set of qualities, including, provides deep metallization of lead, proceeds at a relatively low temperature (550–700°C), is characterized by a high rate and excludes the formation oxygen compounds of sulfur and carbon.

At the same time, a relatively large consumption of alkali (NaOH), used as a technological medium in the implementation of the reduction process, was revealed. So, for example, when reducing lead from sulfide Gorevsky concentrate containing 59% of the recoverable metal, up to 250% of alkali from the mass of the concentrate is involved in the process. The latter is associated with the need to reduce the viscosity of the alkaline melt when the process temperature is 550–600°C. The consumed NaOH can be divided into chemically bound (due to sulfur disproportionation reactions) and free, necessary for dissolving the resulting salts in it.

The process of reduction of lead by its own sulfide sulfur consists of metallization with the accumulation of elemental sulfur, which in an alkaline medium disproportionates with the formation of sulfide and sulfate forms – Na_2S и Na_2SO_4 at a molar ratio of 3:1. Previously, studies were carried out on the effect of disproportionation chemistry associated with the production of sodium thiosulfates or sulfites in combination with sodium sulfide. It was found that the change in chemistry does not significantly affect the consumption of alkali.

Another area of research is associated with the possibility of obtaining sodium serosulfide compounds $Na_2S \cdot S_n^0$. Twhich approach can significantly reduce the chemical losses of NaOH, especially when obtaining compounds Na_2S_5. It is shown that the process depends significantly on temperature – the lower the temperature, the greater the number of S^0 particles present in the compound (in the temperature range 450–650°C).

The effect of sodium sulfate consumption on the homogeneity and viscosity of the system was investigated $NaOH–Na_2SO_4$ and it was found that it remains fluid and homogeneous at a temperature of 550°C and a mass ratio of sodium sulfate and alkali of 1.5. The resulting sodium sulfide affects the physical properties of the sulfide-sulfate alkaline melt, increasing its viscosity. It is proposed to introduce an oxidizing agent into the reduction system in order to convert sulfide sulfur into sulfate. The introduction of oxygen allows the sulfation reaction to proceed.

The validity of such a solution was experimentally confirmed on pure lead sulfide and on sulfide lead concentrate obtained from the ore of the Gorevskoye deposit. The positive effect of the oxidizing agent on the rate of reduction processes was established, as well as a significant decrease in the consumption of alkali (up to 33.6% of the mass of the concentrate). The total amount of NaOH involved in the reduction of lead from sulfide is reduced to 80%. At the same time, the speed of the recovery process increases by about 1.5 times.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Научное издание

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сборник тезисов докладов
XIV международной конференции,
посвященной 40-летию Института химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН

6-9 сентября 2021 года

Красноярск, Россия

ISBN 978-5-907208-65-0

Доступ к сборнику – свободный.

Сборник содержится в едином файле PDF.

Дата выхода в свет 27.09.2021.
Свободная цена. Заказ 2709/2021.

По вопросам приобретения и издания литературы обращаться по адресу:
Издательство «Научно-инновационный центр»
ул. 9 Мая, 5/192, г. Красноярск, 660127 Россия
тел. +7 (923) 358-10-20
Электронная почта: monography@nkras.ru
Дополнительная информация на сайте: www.nkras.ru