

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 30, № 3, 2024

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS
METALLURGY

Vol. 30, No. 3, 2024

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 30, № 3 2024

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год <http://cvmet.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ

Учредитель



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
<http://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов
д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев — д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев — д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева — д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников — д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров — д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков — д.х.н., проф., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов — к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков — д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров — д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова — д.т.н., проф., ИРНТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин — д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов — к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков — д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев — д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков — д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург

Б.Б. Страумал — д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева — д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина — д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский — д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine — Prof., Dr., Tohoku University, Sendai, Japan
H.A. Oye — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege — Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1,
НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор — О.В. Соснина
Выпускающий редактор — А.А. Кудинова
Дизайн и верстка — Е.А. Легкая

Подписано в печать 26.09.2024. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 12
Заказ 20566. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2024



Статьи доступны под лицензией Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

IZVESTIYA

NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Vol. 30, No. 3
2024

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

<http://cvmet.misis.ru>

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations

Abstracting/Indexing: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder



National University of Science and Technology "MISIS"

Address: 4 build. 1 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russia

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russia

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Richkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
R.Kh. Zhalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, 4 build. 1 Leninskiy Pros.,
Moscow 119049, Russia

Phone: +7 (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ΦC77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – O.V. Sosnina

Executive Editor – A.A. Kudinova

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 26.09.2024. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 12

Order 20566. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

4 build. 1 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



© NUST MISIS, Moscow, 2024

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2024



Articles are available under Creative Commons Attribution
Non-Commercial No Derivatives

Металлургия цветных металлов

- 5 **Выдыш С.О., Богатырева Е.В.**
Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди
- 25 **Дударев В.И., Дударева Г.Н., Яковлева А.А.**
Гидрометаллургическое извлечение никеля из окисленных руд
- 34 **Алейников С.А., Белоусова Н.В.**
Получение карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Металлургия редких и благородных металлов

- 45 **Ёлшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А.**
Разработка и решение уравнения кинетики и изотермы адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь
- 57 **Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смышляев Д.В.**
Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана

Обработка металлов давлением

- 73 **Кошмин А.Н., Зиновьев А.В., Черкасов С.О., Цыденов К.А.**
Конечно-элементное моделирование параметров горячего плакирования тонколистового проката из экспериментального сплава Al–2%Cu–2%Mn

Коррозия и защита металлов

- 87 **Фатыхова М.Н., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Гизатуллина А.Р., Логинов П.А., Штанский Д.В.**
Высокоэнтропийные покрытия Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью, полученные электроискровым легированием в вакууме

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

- 5 **Vydysh S.O., Bogatyreva E.V.**
Effectiveness of secondary copper electrolytic refining slime decopperization
- 25 **Dudarev V.I., Dudareva G.N., Yakovleva A.A.**
Hydrometallurgical recovery of nickel from oxidized ores
- 34 **Aleynikov S.A., Belousova N.V.**
Obtaining lithium carbonate from the black mass of lithium-ion batteries

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 45 **Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A.**
Development and solution of the kinetics equation and adsorption isotherm for gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon
- 57 **Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyayev D.V.**
Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions

Pressure Treatment of Metals

- 73 **Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Cherkasov S.O., Tsydenov K.A.**
Finite element simulation of hot cladding parameters for thin-sheet rolled products made of experimental Al–2%Cu–2%Mn alloy

Corrosion and Protection of Metals

- 87 **Fatykhova M.N., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Gizatullina A.R., Loginov P.A., Shtansky D.V.**
High-entropy Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) coatings with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance obtained by vacuum electrospark deposition

УДК 669.334: 669.014

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Научная статья

Research article



Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди

С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Елена Владимировна Богатырева (Helen_Bogatyreva@mail.ru)

Аннотация: Обоснована актуальность замены системы шлам– H_2SO_4 – H_2O для переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) системой шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O . Выполнены комплексные исследования характеристик образца шлама ЭРВМ. Установлено, что около 90 % меди распределено между фазами Cu_2O и прочими при общем содержании Cu 55,12 %. Обнаружена новая фаза $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, соответствующая минералу брошантит, содержание которой в шламе составляет 6,40 %. Серебро при его концентрации в шламе 2,43 % на 69,1 % присутствует в металлическом состоянии, остальное в соединении AgCl . Содержание попутных компонентов PbSO_4 , BaSO_4 и SnO_2 составляет 13,52, 9,33 и 4,73 % соответственно. Для обоснования возможности низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия компонентов шлама и необходимых для его реализации режимов, обусловленных особенностями качественного и количественного составов шлама, выполнен термодинамический анализ системы шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , позволивший обнаружить и математически описать зависимости показателей процесса выщелачивания меди от состава аммиачно-аммонийной смеси (аммиачного буфера). Построена номограмма теоретического расчета минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от стехиометрически необходимого количества, требуемого для полного протекания реакции комплексообразования аммиаката меди в соответствии с величинами рН равновесного аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем меди. Термодинамическими расчетами определены оптимальный состав аммиачно-аммонийных растворов и их расход, а также характеристики пульпы выщелачивания: концентрация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и окислительно-восстановительный потенциал. Технологические исследования показали возможность эффективного и селективного извлечения меди из шламов ЭРВМ не менее чем 99 % в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , что подтверждено экспериментально. Проведены исследования кинетики выщелачивания меди из шлама в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O . Определена энергия активации процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ ($E_a = 5 \pm 0,25$ кДж/моль) в интервале температур от 15 до 45 °С при суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ 1 и 2 моль/л, а также порядок по реагенту при температуре 24 ± 1 °С, равный $0,24 \pm 0,02$ и $0,91 \pm 0,05$ для $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ более 1,5 моль/л и менее 1,5 моль/л соответственно. Обнаружена смена кинетического режима выщелачивания с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при снижении суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ ниже 1,5 моль/л. Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O .

Ключевые слова: медь, серебро, вторичная медь, шлам, фазовый состав, термодинамический анализ, выщелачивание, кинетика, кинетические модели, скорость выщелачивания, буферные системы, ресурсосбережение.

Для цитирования: Выдыш С.О., Богатырева Е.В. Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):5–24. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Effectiveness of secondary copper electrolytic refining slime decopperization

S.O. Vydysh, E.V. Bogatyreva

National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninsky Pros., Moscow 119049, Russia

✉ Elena V. Bogatyreva (Helen_Bogatyreva@mail.ru)

Abstract: The relevance of replacing the slime– H_2SO_4 – H_2O system used for processing slimes from secondary copper electrolytic refining (SCER) with a slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system has been substantiated. Comprehensive studies of the characteristics of SCER

slime samples were conducted. It was found that about 90 % of the copper is distributed between the Cu_2O phase and other phases, with a total copper content of 55.12 %. A new phase, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, corresponding to the mineral brochantite, was discovered, with a content in the slime of 6.40 %. Silver, with a concentration of 2.43 % in the slime, is present in metallic form at 69.1 %, with the remainder in the form of AgCl . The contents of associated components PbSO_4 , BaSO_4 , and SnO_2 are 13.52 %, 9.33 %, and 4.73 %, respectively. To substantiate the feasibility of low-temperature hydrometallurgical opening of the slime components and the conditions necessary for its implementation, determined by the specific qualitative and quantitative compositions of the slime, a thermodynamic analysis of the $\text{slime}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system was performed. This analysis allowed for the discovery and mathematical description of the dependencies of copper leaching indicators on the composition of the ammonia-ammonium mixture (ammonia buffer). A nomogram for the theoretical calculation of the minimum excess $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ over the stoichiometrically necessary amount required for the complete formation of the copper ammine complex was constructed according to the equilibrium ammonia-ammonium solution's pH and copper concentration. Thermodynamic calculations determined the optimal composition and consumption of ammonia-ammonium solutions, as well as the characteristics of the leach pulp, such as the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and the redox potential. Technological studies demonstrated the possibility of effective and selective extraction of copper from SCER slimes at a rate of no less than 99 % in the $\text{slime}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system, which was confirmed experimentally. Studies of the kinetics of copper leaching from slime in the $\text{slime}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system were conducted. The activation energy of the ammonia-ammonium copper leaching process from SCER slime ($E_a = 5 \pm 0.25$ kJ/mol) was determined within the temperature range from 15 to 45 °C at a total buffer system concentration $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ of 1 and 2 mol/L, as well as the order of reaction at a temperature of 24 ± 1 °C, which is 0.24 ± 0.02 and 0.91 ± 0.05 for $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ concentrations above 1.5 mol/L and below 1.5 mol/L, respectively. A change in the kinetic mode of leaching with the limitation of the reaction rate by adsorption of reagents on the surface of solid particles to diffusion was detected when the total buffer system concentration $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ was reduced below 1.5 mol/L. The equation for the formal kinetics of the investigated process in the $\text{slime}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system was determined.

Keywords: copper, silver, secondary copper, slime, phase composition, thermodynamic analysis, leaching, kinetics, kinetic models, leaching rate, buffer systems, resource conservation.

For citation: Vydish S.O., Bogatyreva E.V. Effectiveness of secondary copper electrolytic refining slime decopperization. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):5–24. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Введение

Выход мировых экономик в постковидный период способствовал резкому увеличению спроса на рафинированную медь в 2023 г., который составил 4,6 % относительно 2022 г., в то время как рост добычи первичной меди был зафиксирован только на уровне 0,5 % [1]. Дефицит рафинированной меди восполнен вовлечением вторичных медных ресурсов в переработку, что впервые способствовало увеличению доли вторичной меди выше 20 % в производстве рафинированной меди [2; 3]. Истощение мировых запасов медных руд при текущем уровне производства оценено в интервале 50–100 лет, но уже в ближайшем десятилетии дефицит производства рафинированной меди может достичь более 8 млн т [4; 5]. По прогнозам, производство рафинированной меди к 2030 г. по сравнению с 2025 г. сократится на 10 %, а потребление увеличится на 22 % [5].

До 2030 г. планируется разработка новых медных месторождений, которые смогут повысить общемировую добычу меди на величину от 1,7 до 3,3 млн т/год [5]. Увеличение переработки вторичных медных ресурсов может способствовать не только компенсации мирового дефицита рафинированной меди, но и стабильности биржевых цен на медь.

Технология рафинирования меди, полученной из первичного и вторичного сырья, согласно ГОСТ 859-2014, состоит из двух стадий — огневого

и электролитического рафинирования [6]. В процессе электролитического рафинирования меди образуются анодные шламы, являющиеся концентратами редких и благородных металлов. Содержание компонентов шламов определяется параметрами ведения электролиза и составом анодной меди и имеет широкий интервал варьирования [7; 8], мас. %:

Cu	1,00—53,40	Te	0,01—9,00
Ag	0,10—24,00	Pb	0,60—51,40
Au	0,02—5,40	Sn	0,10—12,10
Se	0,10—21,00	Ni	0,01—10,90

Особенностью шламов электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) является повышенное содержание олова и никеля и пониженное селена и теллура. Переработка шламов ЭРВМ и электролиза первичной меди аналогична, при этом свинец и олово остаются неизвлеченными и переходят в отходы производства — шлаки плавки на сплав Доре [7–13]. Кроме низкой комплексности использования сырья, плавке на сплав Доре присущи следующие недостатки [7; 14; 15]:

- высокие капитальные затраты на пирометаллургический передел;
- энергоемкость;
- повышенная концентрация свинца в воздухе рабочей зоны, составляющая $0,5\text{--}3,0$ мг/м³, что в

50—300 раз больше предельно допустимых концентраций (ПДК) в воздухе рабочей зоны;

— значительное образование твердых отходов (выход шлака составляет от 0,9 до 1,2 т/т шлама).

В соответствии с современными требованиями к комплексности использования сырья и потенциальным ростом объема шламов ЭРВМ создание технологии более глубокой их переработки с попутным извлечением свинца и олова является своевременной и актуальной задачей. Наиболее перспективными для ее решения представляются гидрометаллургические методы.

Гидрометаллургические технологии переработки анодных шламов в настоящее время не нашли широкого применения из-за следующих недостатков [7; 9; 11; 13; 14]:

— многостадийность;

— получение бедных по драгоценным металлам и загрязненных примесями неблагородных элементов растворов;

— образование значительных объемов сбросных растворов, требующих утилизации.

Однако совершенствование гидрометаллургических вариантов переработки шламов в направлении снижения/устранения перечисленных недостатков упростит управление и контроль технологических процессов, что актуально в рамках реализации программы «Индустрия 4.0», которая направлена на цифровизацию технологического процесса для повышения эффективности производства [16; 17].

Большинство технологических схем современных предприятий по переработке медеэлектролитных шламов начинаются с передела обезмеживания — удаления меди, осуществляемого в автоклавных условиях в растворе серной кислоты с концентрацией от 100 до 250 г/л при температуре от 80 до 140 °С, давлении до 0,7 МПа, соотношении Ж : Т = (5÷10) : 1 и подаче кислорода в качестве окислителя в течение 8—16 ч [7—9; 11—15]. Применение серной кислоты обусловлено целесообразностью возврата Cu-содержащих растворов в основное медное производство. При автоклавном окислительном выщелачивании медеэлектролитного шлама эффективно протекают разрушение селенидов и теллуридов меди, что способствует повышенному ее извлечению в раствор выщелачивания, достигающему 99 %, а также растворение оксида никеля по сравнению с атмосферным обезмеживанием анодного шлама аэрацией в растворе серной кислоты. Но ввиду низкого содержания селена и теллура в шламе ЭРВМ применение

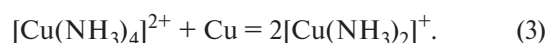
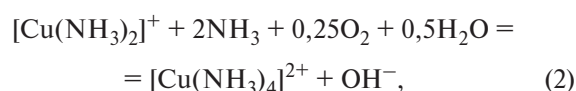
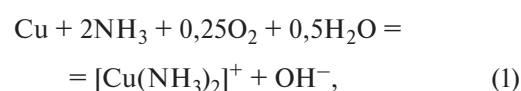
капиталоемкого автоклавного выщелачивания нерационально, а атмосферное обезмеживание анодного шлама аэрацией в растворе серной кислоты имеет низкую удельную производительность по обезмеженному шламу (до 67,5 кг/м³ за операцию) [7].

Интенсификации процесса серно-кислотного выщелачивания меди из шлама может способствовать введение в качестве окислителя пероксида водорода вместо кислорода [18]. Скорость растворения меди при ее атмосферном выщелачивании в растворе 200 г/л H₂SO₄ и 12,5 г/л H₂O₂ составляет 7,4·10⁻⁸ г-ион/(см²·с), что на 76,6 % ниже, чем при автоклавной обработке — 2,8·10⁻⁷ г-ион/(см²·с). Однако применение пероксида водорода в качестве окислителя может способствовать потерям серебра с раствором выщелачивания из-за его окисления. Кроме того, серно-кислотным способам обезмеживания шламов ЭРВМ присущи следующие недостатки:

— необходимость применения коррозионно-стойкого оборудования;

— сложность фильтрации серно-кислотных пульп, содержащих олово и барий, вследствие вероятного образования метаоловянной кислоты H₂SnO₃ или перекристаллизации BaSO₄.

Устранение этих недостатков может быть достигнуто переходом из системы шлам—H₂SO₄—H₂O₂—H₂O в менее агрессивную и нейтральную к диоксиду олова систему шлам—NH₃·H₂O—(NH₄)₂SO₄—H₂O—O₂, в которой в качестве окислителя может использоваться кислород воздуха [19]. Применение аммиачно-аммонийного (АА) выщелачивания медного моно- и полиметаллического сырья изучалось в работах [19—29]. Известно, что окислительное растворение меди протекает ступенчато по реакциям [28; 30]



На начальном этапе процесс происходит в соответствии с электрохимическим механизмом по реакциям (1), (2), но при росте концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ запускается автокаталитический механизм растворения меди по реакции (3), что способствует повышению скорости ее растворения

[20–25; 30]. При высоком содержании окисленных Cu-содержащих компонентов в сырье выщелачивание меди может изначально протекать по автокаталитическому режиму, а в отсутствие сульфидов и халькогенидов меди применение автоклавного выщелачивания с подачей кислорода нерационально, так как может привести к потерям серебра с аммиачно-аммонийным раствором [27]. Никель также склонен к образованию аммиачных комплексных соединений, что позволяет провести совместное с медью извлечение его в раствор [29; 31]. Но в зависимости от соотношения концентраций аммиака и меди форма образующихся комплексов и их доля в растворе могут быть различными (рис. 1) [30], что может влиять на процесс АА-выщелачивания меди из шлама ЭРВМ.

Оценка термодинамических и кинетических характеристик металлургических и химико-металлургических процессов не только способствует обоснованию режимов их проведения, но и создает возможность их математического моделирования для разработки схемы автоматического управления [30]. Изучение кинетики выщелачивания необходимо для определения механизма процесса, лимитирующей стадии, обоснования технологических режимов проведения процесса, определе-

ния направлений его интенсификации, управления и автоматизации [32].

Цель работы — повышение эффективности, ресурсо- и энергосбережения обезмеживания шлама электролитического рафинирования вторичной меди в процессе низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания.

Задачи работы:

- определение характеристик объекта исследования — шлама ЭРВМ;
- выполнение термодинамического анализа процесса обезмеживания шлама ЭРВМ в системе $\text{шлам} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ для оценки состава и расхода АА-раствора выщелачивания, обеспечивающего извлечение меди в раствор не менее 99 %;
- апробация разработанных режимов обезмеживания на объекте исследования;
- определение величин энергии активации и порядка по реагенту для аммиачного буфера $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ процесса АА-выщелачивания шлама ЭРВМ для вывода уравнения формальной кинетики.

1. Характеристики и методы исследования шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Анализы составов шлама ЭРВМ и продуктов переработки проводились с использованием современных методов исследований и оборудования, таких как:

- просвечивающая электронная микроскопия с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-3400N фирмы «Hitachi High-Technologies Corporation» (Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN;
- рентгенофлуоресцентный анализ на приборе ARL9900 WorkStation («Thermo Fisher Scientific», Швейцария);
- гранулометрический анализ на лазерном анализаторе размеров частиц МикроСайзер-201;
- оценка плотности объекта исследования с помощью гелиевого пикнометра АссуРус 1340 («Micromeritics», США);
- определение содержания меди в растворе выщелачивания и осадке йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия;
- определение содержания серебра гравиметрическим методом анализа (осаждением из раствора йодида серебра) [33; 34].

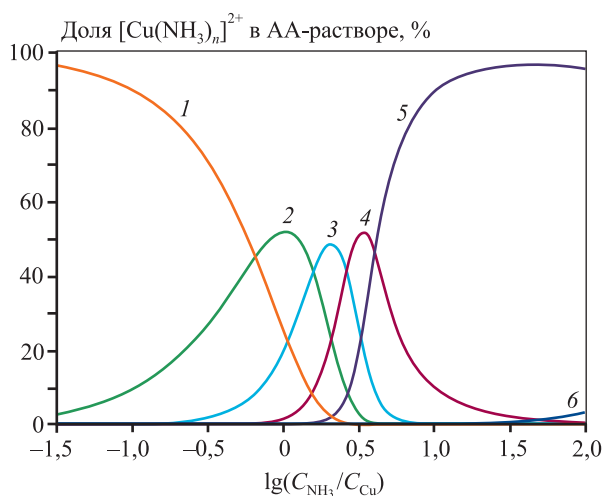


Рис. 1. Зависимость доли различных катионов меди в аммиачно-аммонийном растворе от молярного соотношения аммиака и меди в растворе при $C_{\text{Cu}} = 0,01$ моль/л [30]

1 — Cu^{2+} ; 2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$; 3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; 4 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$; 5 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; 6 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

Fig. 1. Dependence of the proportion of various copper cations in an ammonia-ammonium solution on the molar ratio of ammonia to copper in the solution at $C_{\text{Cu}} = 0.01$ mol/L [30]

1 — Cu^{2+} ; 2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$; 3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; 4 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$; 5 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; 6 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

Результаты химического и фазового анализов шлама электролитического рафинирования вторичной меди приведены ниже, мас. %:

Cu	55,12
Ag	2,43
Pb.....	9,24
Sn.....	3,72
Ba.....	5,45
SiO ₂	1,21
Прочие.....	22,83
Cu ₂ O.....	26,3
PbSO ₄	13,5
BaSO ₄	9,3
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ *	6,4
SnO ₂	4,8
Cu	2,0
Σ кристаллических фаз.....	62,3

* Соответствует брошантиту.

Видно, что содержание «прочих» в объекте исследования составляет 22,83 %, из них более 72 % приходится на кислород и серу. Суммарное количество кристаллических фаз в шламе соответствует 62,3 %, а остальные 37,7 % представлены рентгеноаморфными фазами. Этим обусловлена целесообразность расчета рационального состава шлама (табл. 1).

Сведения о наличии фазы Cu₄(OH)₆SO₄, соответствующей минералу брошантит, в медеелектролитных шламах в открытых источниках литературы отсутствуют [7–15]. Медь, содержание которой в шламе составляет 55,12 %, распределена на 42,4; 6,5; 3,6 и 47,5 % между фазами Cu₂O, Cu₄(OH)₆SO₄, металлической меди и пр. соответственно. Высокое содержание меди в «прочих» связано с неидентифицированными рефлексамми при рентгенофазовом анализе. Серебро сосредоточено в двух фазах: металлическом серебре, в котором содержится 69,1 % от общего количества Ag, и хлориде серебра.

Из табл. 2 видно, что шлам ЭРВМ представляет собой мелкодисперсный материал, более 80 %

Таблица 1. Рациональный состав шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Table 1. Rational composition of secondary copper electrolytic refining slime

Фаза	Содержание, мас. %									Итого
	Cu	Pb	Ba	Sn	Ag	SiO ₂	S	O	Прочие	
Cu ₂ O	23,36	—	—	—	—	—	—	2,94	—	26,30
PbSO ₄	—	9,24	—	—	—	—	1,43	2,85	—	13,52
BaSO ₄	—	—	5,45	—	—	—	1,27	2,54	—	9,26
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	3,60	—	—	—	—	—	0,45	2,35	—	6,40
SnO ₂	—	—	—	3,72	—	—	—	1,01	—	4,73
Cu	2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	2,00
Ag	—	—	—	—	1,68	—	—	—	—	1,68
SiO ₂	—	—	—	—	—	1,21	—	—	—	1,21
AgCl	—	—	—	—	0,75	—	—	—	0,25	1,00
Прочие	26,16	—	—	—	—	—	1,66	—	6,08	33,90
Всего	55,12	9,24	5,45	3,72	2,43	1,21	4,81	11,69	6,33	100,00

Таблица 2. Интегральный гранулометрический состав шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Table 2. Integral granulometric composition of secondary copper electrolytic refining slime

Максимальный диаметр частиц фракции, мкм	1,88	4,09	9,49	16,7	22,8	29,3	37,0	48,2	69,7	600
Доля частиц диаметром от 0 до максимального во фракции, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

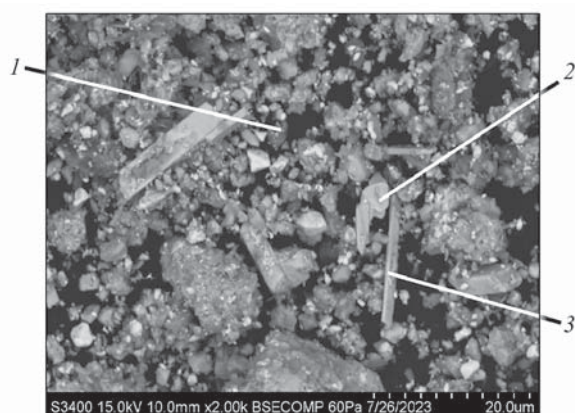


Рис. 2. Микрофотография объекта исследования — шлама ЭРВМ

1 — Cu_2O , 2 — PbSO_4 , 3 — SnO_2

Fig. 2. Micrograph of the research object — SCER slime

1 — Cu_2O , 2 — PbSO_4 , 3 — SnO_2

частиц которого имеют крупность менее 48,2 мкм. Удельная площадь поверхности частиц объекта исследования составила 115,14 $\text{дм}^2/\text{г}$, а плотность шлама — 5260 $\text{кг}/\text{м}^3$.

На рис. 2 представлена микрофотография шлама ЭРВМ, полученная методом СЭМ и проанализированная в точках путем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Оксид меди (1) представлен сфероидальными, сульфат свинца — дендритными, а оксид олова — игольчатыми частицами.

В работе использовались следующие реактивы: аммиак водный, аммоний серноокислый, аммоний углекислый кислый, натрий серноватисто-кислый 5-водный, калий йодистый (все — квалификации ЧДА).

Выщелачивание шлама (**методика I**) проводилось при мольном отношении $\Theta = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль и минимальном избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от стехиометрически необходимого количества (СНК) реакции (31) (см. далее) $\chi = 20$ %, которые на основании результатов термодинамического анализа в АА-растворе в системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 являются предпочтительными для достижения поставленной цели по ресурсо- и энергосбережению. В качестве окислителя подавался воздух, расход которого составлял 190 ± 2 л/ч. В раствор при Ж : Т = 12 : 1 без нагрева ($t = 24$ °С) вводили навеску исследуемого материала общей массой 80 г. Процесс протекал до установления окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы +260±10 мВ относительно стандартного водород-

ного электрода (52 ± 10 мВ относительно хлорсеребряного электрода). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента», осадок на фильтре промывали аммиачной водой с концентрацией 0,1 моль/л (Т : Ж ~ 1 : 1), а затем дистиллированной водой (Т : Ж ~ 1 : 5). Раствор выщелачивания и промывочную воду объединяли и анализировали на содержание меди (йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия) и серебра (гравиметрией — осаждением йодида серебра, сушкой и взвешиванием его на аналитических весах XS 204 («MettlerToledo», Швейцария)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения его выхода.

Кинетические исследования АА-выщелачивания шлама (**методика II**) проводили при мольном соотношении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль и концентрации $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 0,5 \div 3,5$ моль/л. В качестве окислителя подавался кислород воздуха, расход которого составлял от 18 ± 1 до 155 ± 2 л/ч. В раствор при Ж : Т = 100 : 1 и температуре 15—45 °С дозировали навеску исследуемого материала массой 5 г. Общая продолжительность процесса составляла от 5 до 30 мин. В ходе эксперимента отбирали пробы раствора выщелачивания и анализировали их на содержание меди йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия. Суммарный объем отобранных проб не превышал 5 % от объема раствора. На основании полученных результатов были построены зависимости степени выщелачивания от продолжительности процесса при $t = 15 \div 45$ °С и концентрациях буферной смеси $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ и 2 моль/л для определения энергии активации, а также при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 0,5 \div 3,5$ моль/л и $t = 25$ °С для оценки порядка по реагенту. Построены зависимости $\ln(d\alpha/dt) - 1/T$ и $\ln(d\alpha/dt) - \ln C$ (где $d\alpha/dt$ — угловые коэффициенты касательных при значениях степени выщелачивания $\alpha = 0$) и по тангенсу углов их наклона определены энергия активации и порядки по реагенту соответственно.

2. Результаты исследований и их обсуждение

2.1. Термодинамический анализ

Выполнение термодинамического анализа системы шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 обусловлено необходимостью обоснования эффективных режимов вскрытия компонентов шлама

ЭРВМ, связанного с выбором состава раствора выщелачивания, обеспечивающего высокое извлечение меди в раствор АА-выщелачивания.

Термодинамические расчеты вероятных реакций в исследуемой системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 проведены с использованием

справочных данных по значениям термодинамических параметров компонентов шлама и вероятных продуктов их взаимодействия с системой выщелачивания [31; 35; 36].

В работе [29] растворение меди аммиачными растворами $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{NH}_4^+]$ рекомендовано

Таблица 3. Результаты расчета энергии Гиббса (ΔG_{298}^0), констант равновесий и окислительно-восстановительного потенциала вероятных реакций в системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2

Table 3. Results of Gibbs energy (ΔG_{298}^0), equilibrium constants, and redox potential calculations of probable reactions in the slime— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 system

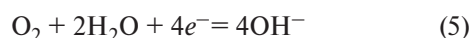
№ реакции	Реакция	E^0 , В	ΔG_{298}^0 , кДж/моль Ме	$\lg K_a$
(6)	$\text{Cu} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,817 (pH = 9)	−78,8	+13,8
		+0,758 (pH = 10)	−73,1	+12,8
		+0,699 (pH = 11)	−67,5	+11,8
(7)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,707 (pH = 9)	−68,2	+12,0
		+0,648 (pH = 10)	−62,5	+11,0
		+0,589 (pH = 11)	−56,8	+10,0
(8)	$0,5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,5\text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	+0,110	−5,3	+0,9
(9)	$\text{Cu} + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−106,0	+18,6
(10)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−87,2	+15,3
(11)	$0,5\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	+21,2	−3,7
(12)	$0,5\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−31,9	+5,6
(13)	$\text{CuO} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	—	+41,5	−7,3
(14)	$\text{CuO} + 4\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	—	−64,8	+11,4
(15)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	—	+34,8	−6,1
(16)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	—	−71,4	+12,5
(17)	$0,25\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,25\text{SO}_4^{2-} + 1,5\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	—	+24,7	−4,3
(18)	$0,25\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 4\text{NH}_4^+ + 2,5\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,25\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	—	−81,5	+14,3
(19)	$\text{Ag} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,330 (pH = 9)	−31,9	+5,6
		+0,271 (pH = 10)	−26,2	+4,6
		+0,212 (pH = 11)	−20,5	+3,6
(20)	$\text{Ag} + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−57,6	+10,1
(21)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	+12,6	−2,2
(22)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−40,5	+7,1
(23)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,342	−33,0	+5,8
(24)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+ + \text{Cu} + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−88,9	+15,6
(25)	$\text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,232	−22,4	+3,9
(26)	$\text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−70,1	+12,3
(27)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag}$	+0,487	−47,0	+8,2
(28)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag}$	+0,377	−36,4	+6,4

проводить в интервале $pH = 9 \div 11$, что обеспечивает максимальную активность ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, участвующих в автокаталитической реакции окисления меди. Для окисления ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$ до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, согласно механизму, описанному реакциями (1)–(3), в систему подается кислород воздуха, окислительный потенциал которого зависит от pH и при нормальных условиях может быть рассчитан по уравнению [37]

$$E^0 = 1,228 - 0,059pH, \quad (4)$$

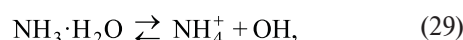
где pH — водородный показатель.

В соответствии с уравнением (4) для $pH = 9, 10$ и 11 окислительный потенциал кислорода полуреакции



составляет $E^0 = +0,697, +0,638$ и $+0,579$ В соответственно.

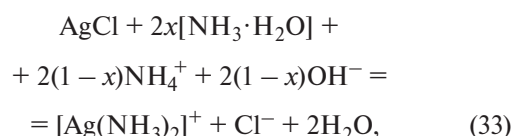
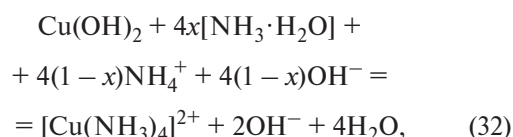
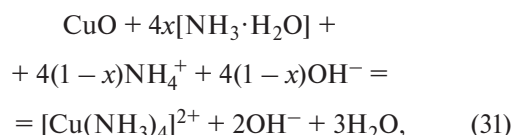
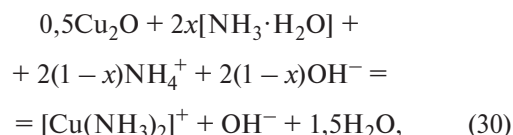
Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и ОВП вероятных реакций в системе шлам— $NH_3 \cdot H_2O$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O — O_2 для фаз Cu, Ag, Pb представлены в табл. 3. Анализ приведенных данных показал, что протекание большинства химических реакций: (6)–(8), (10), (12), (14), (16), (18)–(20), (22)–(28), термодинамически вероятно, однако для процессов (11)–(16), (21), (22), которые не являются окислительно-восстановительными, термодинамически более вероятны реакции растворения соединений металлов и образования их аммиакатов с ионом аммония, чем с гидратом аммиака. Следовательно, необходимо установить зависимость равновесной концентрации аммиакатов меди и серебра от концентрации не связанных в комплексы гидрата аммиака ($[NH_3 \cdot H_2O]$) и иона аммония ($[NH_4^+]$), а также от величины pH , которая зависит от мольного отношения гидрата аммиака и иона аммония в растворе, т.е. от Θ [38]. Смесь $[NH_3 \cdot H_2O] + [NH_4^+]$ в виде аммонийной соли сильной кислоты создает буферную систему [39]



поэтому принято допущение о том, что равновесный показатель pH системы равен исходному.

Для определения влияния равновесного pH и суммарной концентрации свободных молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+ (т.е. не связанных в комплексы $[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}$), с учетом равновесия буферной системы реакции (29), на концентрации аммиакатов меди и серебра выполнено объединение реакций (11) и (12), (13) и (14), (15) и

(16), (21) и (22) из табл. 3 и получены следующие уравнения:



где x и $(1-x)$ — мольные доли $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ в аммиачно-аммонийном растворе соответственно.

Растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ равна $16,9$ г/100 г H_2O , что соответствует концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $0,74$ моль/л [31]. Определяющее влияние на растворимость аммиакатов меди оказывает концентрация свободного аммиака, и при $C_{NH_3 \cdot H_2O} = 7,2$ моль/л и $C_{(NH_4)_2SO_4} = 2,3$ моль/л была достигнута концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, равная $1,7$ моль/л [40]. Но в работе [41] было установлено, что увеличение концентрации аммиака и хлорида аммония до $10,84$ и $5,44$ моль/л соответственно способствует повышению растворимости тетрааммиаката меди до $2,8$ моль/л. Вероятно, отношение молекул аммиака и ионов аммония в растворе, а также тип аммонийной соли влияют на растворимость аммиакатов меди, поэтому в данных исследованиях принято допущение, что максимальная концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ составляет $2,8$ моль/л по аналогии с растворами $NH_3 \cdot H_2O$ — NH_4Cl — H_2O .

Зависимости изменения равновесных концентраций ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ от pH раствора и $[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}$ для реакций (30)–(33) без учета влияния дополнительных факторов на систему представлены на рис. 3.

Видно, что максимальная растворимость $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в АА-растворах достигается при $pH = 9,37$, что соответствует мольной доле $NH_3 \cdot H_2O$ в растворе $0,57$ (см. рис. 4), а с ее

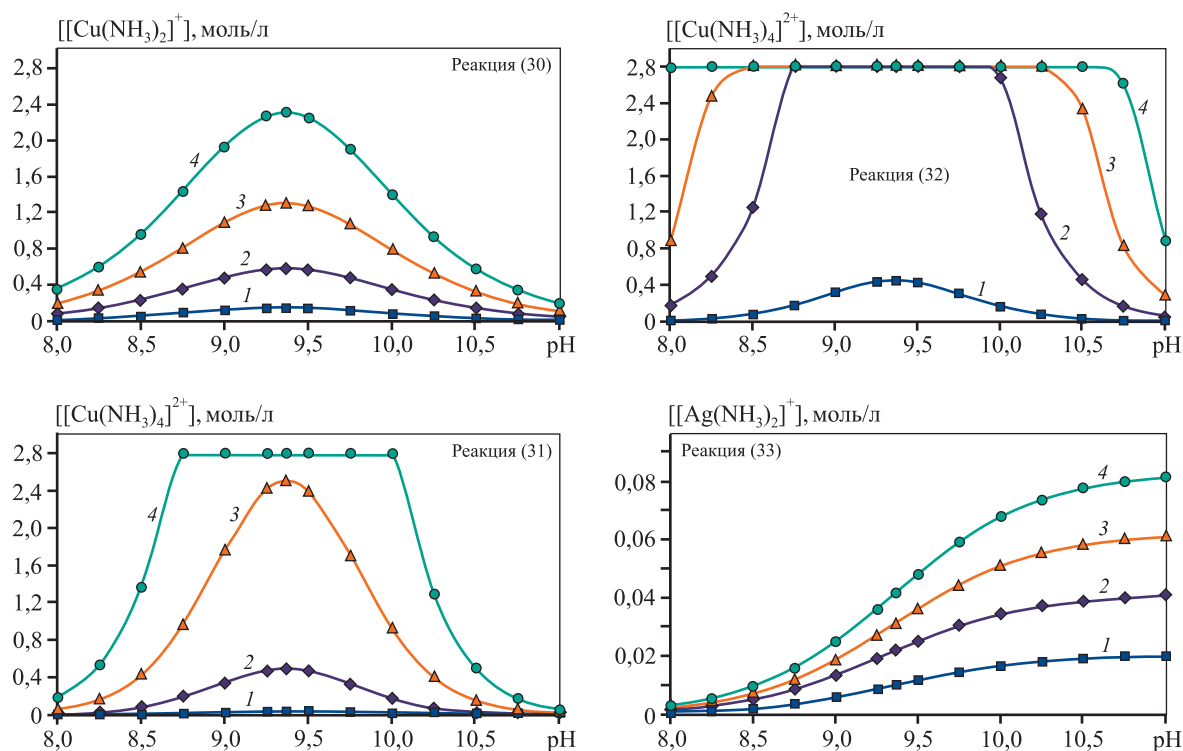


Рис. 3. Зависимости равновесных концентраций ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ от pH раствора и $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$ для реакций (30)–(33)

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$, моль/л: 0,25 (1), 0,50 (2), 0,75 (3) и 1,0 (4)

Fig. 3. Dependences of changes in the equilibrium concentrations of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ions on the pH of the solution and $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}}$ for reactions (30)–(33)

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}}$, mol/L: 0.25 (1), 0.50 (2), 0.75 (3) and 1.0 (4)

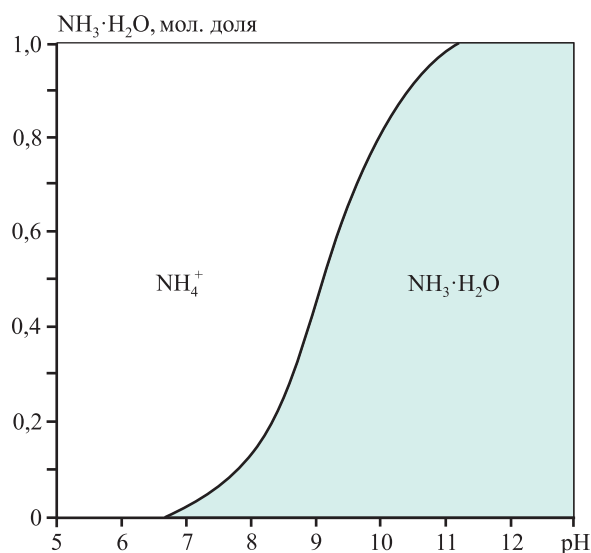


Рис. 4. Зависимость мольной доли $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в аммиачно-аммонийном растворе от pH при коэффициенте активности $\gamma_{\text{NH}_4^+} = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм [38]

Fig. 4. Dependence of the mole fraction of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in an ammonia-ammonium solution on pH at an activity coefficient $\gamma_{\text{NH}_4^+} = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$ and $P = 1$ atm [38]

ростом повышаются pH АА-раствора и растворимость AgCl , что может привести к нежелательным потерям серебра с раствором выщелачивания и снижению селективности обезмеживания.

Однако в работе [41] было установлено, что увеличение мольной доли гидрата аммиака в АА-растворе положительно влияет на переход окисленной меди в раствор выщелачивания. Существенное влияние на протекание окислительного выщелачивания оказывает растворимость кислорода в растворе, которая зависит от солевого фона, при этом рост концентрации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворе практически не сказывается на этом показателе, а при концентрации 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворимость кислорода в растворе падает на 35 % относительно его растворимости в воде [42–44].

С учетом вышеизложенного для эффективного извлечения меди АА-растворами рекомендуется интервал $\text{pH} = 9,25 \div 10,00$, что соответствует мольной доле гидрата аммиака $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 50 \div 85\%$ (см. рис. 4) [38].

Из рис. 3 видно, что наименьшая равновесная концентрация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в аммиачно-ам-

монийной системе при прочих равных условиях отмечается для реакции (31), а значения энергий Гиббса реакций (13) и (14), составляющих суммарную реакцию (31), более положительны, чем для (15) и (16), составляющих реакцию (32), из чего следует, что термодинамика комплексообразования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет наименее благоприятной при взаимодействии АА-раствора с оксидом меди CuO . Поэтому термодинамически необходимое количество (ТНК) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , а также минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ от стехиометрически необходимого количества (СНК) для АА-системы необходимо устанавливать для реакции (31). Константа равновесия, ТНК $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ и минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ от СНК реакции (31), обеспечивающий 100 %-ный перевод Cu в раствор, определяются следующими уравнениями [32]:

$$K_a = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{4x} \cdot [\text{NH}_4^+]^{4 \cdot (1-x)} \cdot [\text{OH}^-]^{4 \cdot (1-x)}}, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \text{ТНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} &= \text{СНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + \\ &+ \sqrt[4]{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{K_a K_d^{4 \cdot (1-x)} \cdot 10^{2 \cdot (14-\text{pH})}}} \cdot \frac{1}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}, \quad (35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ТНК}_{\text{NH}_4^+} &= \text{СНК}_{\text{NH}_4^+} + \\ &+ \sqrt[4]{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} K_d^{4x} \cdot 10^{2 \cdot (14-\text{pH})}}{K_a}} \cdot \frac{1}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}, \quad (36) \end{aligned}$$

$$\chi_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{NH}_4^+} = \left(\frac{\text{ТНК}}{\text{СНК}} - 1 \right) \cdot 100 \%, \quad (37)$$

где K_a — константа равновесия реакции (31); $K_d = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 10^{-4,75}$ — константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде [31]; $\text{ТНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, $\text{ТНК}_{\text{NH}_4^+}$ — термодинамически необходимые количества $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , моль/моль CuO ; $\text{СНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, $\text{СНК}_{\text{NH}_4^+}$ — стехиометрически необходимые количества $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , моль/моль CuO ; χ — минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК для реакции (31).

Согласно уравнениям (35) и (36) ТНК $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ для реакции (31) зависит от мольной концентрации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в АА-растворе и равновесного рН, величина которого, как и константа равновесия K_a , зависит от мольной доли $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в растворе.

На рис. 5 и 6 представлены поверхность изменения и номограмма теоретического расчета соот-

ветственно величины минимального избытка реагентов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), в зависимости от равновесного рН АА-раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Видно, что увеличение концентрации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ снижает величину необходимого избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от СНК, требуемого для полного протекания реакции (31). Однако авторами работы [45] выявлено, что при росте концентрации меди в аммиачном травильном растворе с 0,6 до 1,0 моль/л скорость ее растворения снижается практически в 2 раза вследствие вероятного насыщения диффузионного слоя продуктами реакции (3) [46]. Поэтому целесообразно ограничить максимально допустимую концентрацию меди в растворе АА-выщелачивания шлама электролиза вторичной меди значением не более 0,8 моль/л для более интенсивного протекания процесса.

Контроль начала перехода серебра при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди может быть осуществлен по окислительно-восстановительному потенциалу пульпы. Стандартное его значение для окисления серебра в аммиаке $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ равно +0,367 В, что существенно выше, чем у меди (I) и (II): $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}} = -0,120$ В, $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = -0,065$ В [31]. Но с учетом механизма окисления меди в аммиачных растворах (1)–(3) ОВП системы может определяться полуреакцией окисления $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, и его стандартное значение составляет –0,01 В [35]. Согласно диаграмме Пурбе системы $\text{Cu}—\text{NH}_3—\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7) величина потенциала полуреакции окисления $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ постоянна при $\text{pH} > 9,25$, когда мольная доля $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в АА-растворе более 50 %. На рис. 8 представлена расчетная зависимость доли $\text{Cu}(\text{II})$ и концентрации серебра в растворе АА-выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$ от 0,5 до 1,0 моль/л и мольной доли $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в АА-растворе более 50 % без учета влияния дополнительных факторов на систему [30; 31; 35].

Согласно данным рис. 8 рост концентрации аммиака серебра в растворе начинается при достижении потенциала пульпы АА-выщелачивания меди более 130, 145 и 165 мВ для равновесных концентраций $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1,00, 0,75$ и $0,50$ моль/л соответственно, но по реакциям (27) и (28) (табл. 3) высока термодинамическая вероятность восстановления $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ медью и комплексным ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, поэтому для исключе-

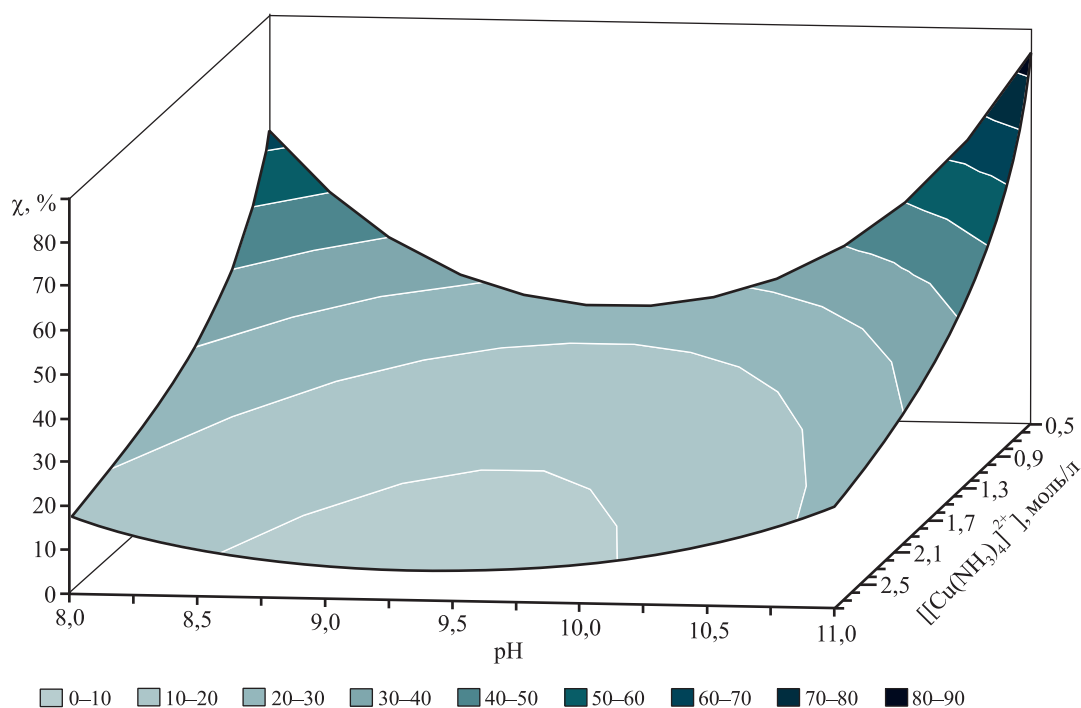


Рис. 5. Поверхность зависимости величины минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), от равновесного pH аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fig. 5. Surface plot of the dependence of the minimum excess of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+$ over SNQ, necessary for the complete progress of reaction (31), on the equilibrium pH of the ammonia-ammonium solution and the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

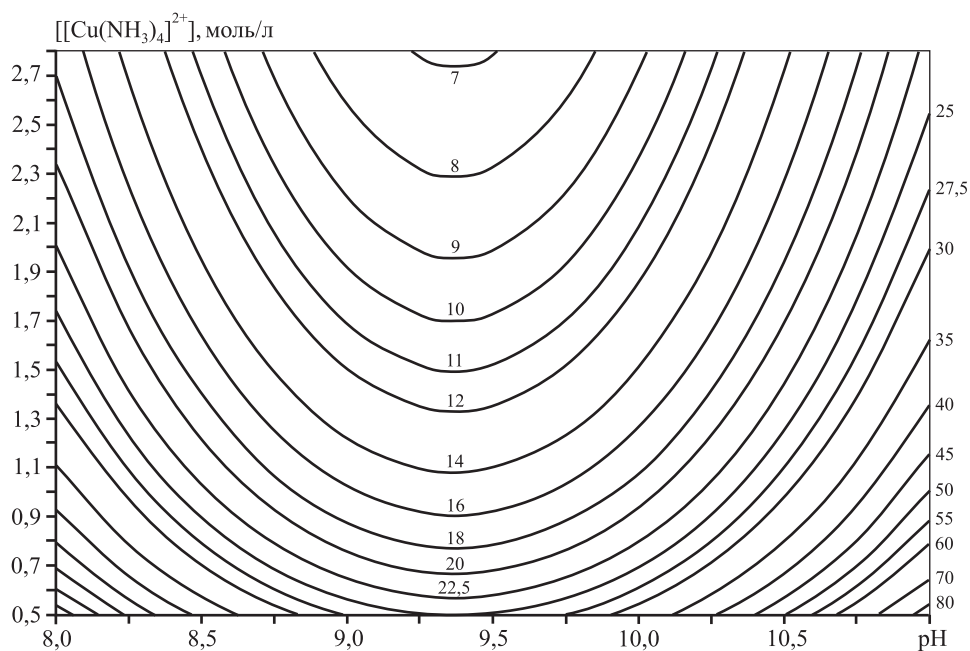


Рис. 6. Номограмма теоретического расчета минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), в соответствии с величинами pH равновесного аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fig. 6. Nomogram for the theoretical calculation of the minimum excess of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+$ over SNQ, necessary for the complete progress of reaction (31), in accordance with the equilibrium pH values of the ammonia-ammonium solution and the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

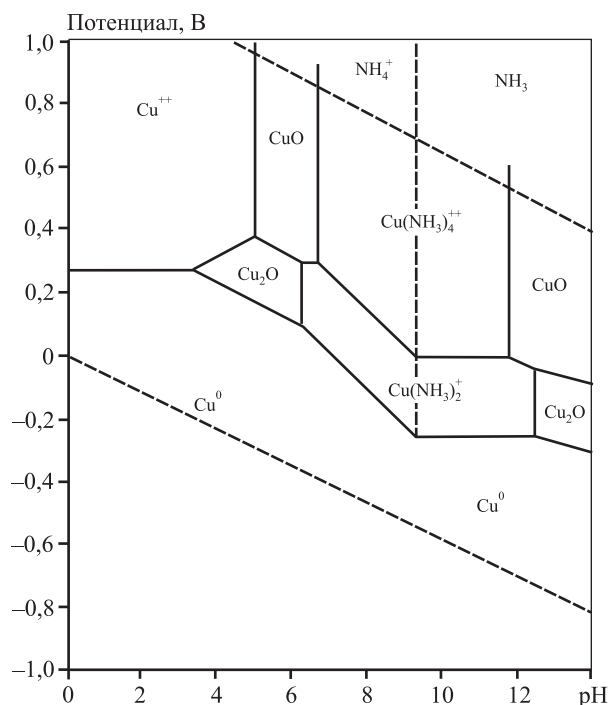


Рис. 7. Диаграмма Пурбе Cu–NH₃–H₂O [29]

$t = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, активность: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $a_{\text{NH}_3} = 1$

Fig. 7. Pourbaix diagram for the Cu–NH₃–H₂O system [29]

$t = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, activity: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $a_{\text{NH}_3} = 1$

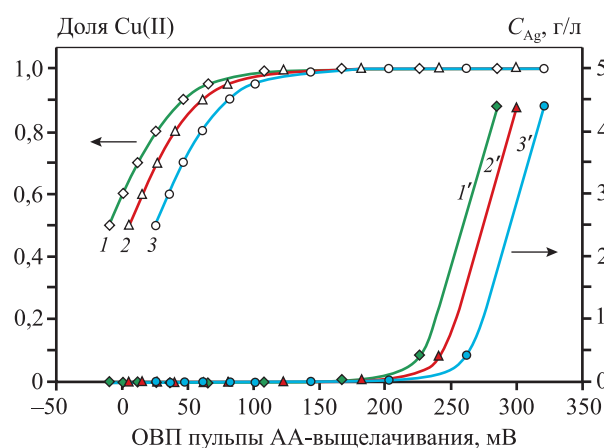


Рис. 8. Расчетная зависимость доли Cu(II) и концентрации серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 1,0$ моль/л (I, I'), 0,75 моль/л (2, 2') и 0,5 моль/л (3, 3') и мольной доли в АА-растворе $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ более 50 %

Fig. 8. Calculated dependence of the Cu(II) fraction and silver concentration in the ammonia-ammonium leaching solution for copper on the ORP of the pulp, at equilibrium concentrations of $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}} = 1.0$ mol/L (I, I'), 0.75 mol/L (2, 2'), and 0.5 mol/L (3, 3'), with a molar fraction of $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ greater than 50 % in the AA solution

ния неполного перехода меди из шлама ЭРВМ в раствор АА-выщелачивания целесообразно контролировать ОВП, который должен составлять $+225 \pm 10$, $+240 \pm 10$ и $+260 \pm 10$ мВ относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) при $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 1,00, 0,75$ и $0,50$ моль/л соответственно.

Для оценки объективности заключений и рекомендаций, сделанных выше на основании термодинамического анализа, выполнены технологические исследования процесса АА-выщелачивания меди из шлама ЭРВМ.

2.2. Технологические исследования АА-выщелачивания меди из шлама электрорафинирования вторичной меди в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂

Согласно результатам термодинамического анализа рекомендован следующий режим выщелачивания меди из шлама ЭРВМ (методика I): $\Theta = 4$ моль/моль (что соответствует исходному pH = 9,55); Ж : Т = 12 : 1 (для получения раствора выщелачивания с концентрацией меди $0,72 \pm 0,01$ моль/л), $\chi = 20$ % от СНК реакции (31) и расходом воздуха 190 ± 2 л/ч до достижения ОВП = $+260 \pm 10$ мВ относительно СВЭ (52 ± 10 мВ относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ)) при равновесной концентрации $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 0,58$ моль/л.

Экспериментально установлено, что рекомендованные режимы проведения процесса обезмеживания шлама ЭРВМ аммиачно-аммонийным раствором обеспечивают отсутствие серебра в растворе выщелачивания при ОВП пульпы $+269 \pm 61$ мВ относительно СВЭ/ХСЭ соответственно, при этом извлечение меди составляет 99,4 %.

Для управления процессом обезмеживания шлама ЭРВМ в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂ необходимо выяснить его механизм и закономерности кинетики.

2.3. Комплексные исследования кинетики процесса АА-выщелачивания шлама электрорафинирования вторичной меди в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂

Для исследования кинетики выщелачивания применяют модельные уравнения, описывающие процессы, протекающие в диффузионных и кинетических режимах.

Таблица 4. Значения констант равновесия реакции (31) с учетом pH

Table 4. Equilibrium constants values for reaction (31) at different pH levels

pH	8,75	9,00	9,25	9,50	9,55	9,75	10,00	10,25
K_a	27,82	75,91	122,08	103,00	92,44	48,98	16,02	4,4

тической областях [47–53], с применением уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга—Броунштейна, Ерофеева—Колмогорова и др. Однако первые два пригодны лишь для описания скорости выщелачивания монодисперсного материала с частицами одинаковой формы [30], а уравнение Ерофеева—Колмогорова неприменимо для определения режима протекания процесса [54]. В связи с этим выявление режима выщелачивания выполнено на основании значений энергии активации и порядка по реагенту, определенных по методике П, представленной выше в разделе 1.

Реакция комплексообразования аммиака меди (31) является обратимой, но значение ее константы равновесия при pH = 9,55 в системе и $\Theta = 4$ моль/моль составляет $K_a = 92,44$ (см. табл. 4), что позволяет считать процесс выщелачивания меди из шлама ЭРВМ практически необратимым. Тогда уравнение формальной кинетики исследуемого процесса выщелачивания меди из шлама в раствор имеет вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = k e^{-E_a/(RT)} C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}^{n_1} P_{\text{O}_2}^{n_2} S, \quad (38)$$

где k — постоянный множитель; E_a — кажущаяся энергия активации химического процесса, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса, К; $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ — суммарная концентрация $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ в растворе; P_{O_2} — давление кислорода; n_1 — порядок по реагенту для буферной системы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; n_2 — порядок по реагенту для кислорода воздуха; S — площадь поверхности частиц шлама, $\text{дм}^2/\text{г}$.

Кажущаяся энергия активации и порядки по реагентам являются параметрами, зависящими от характера взаимодействия компонентов в системе. Исследование влияния температуры и концентраций на скорость выщелачивания при стабилизации остальных характеристик позволит определить их значения и сделать вывод о режиме протекания процесса.

На рис. 9 представлена зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ для АА-выщелачивания меди из шлама ЭРВМ при суммарной концен-

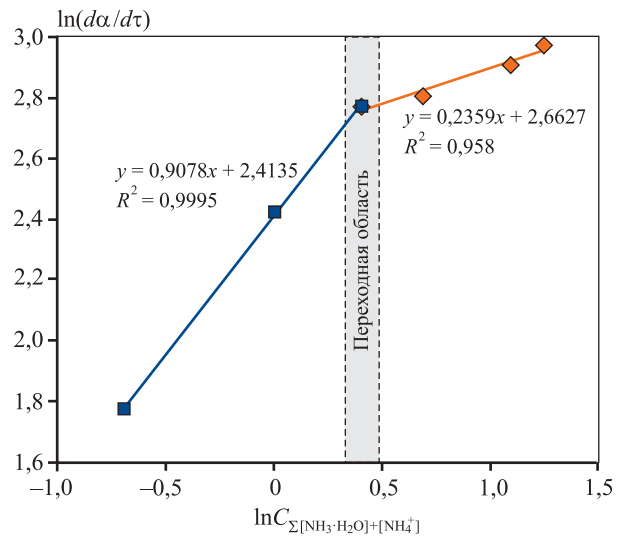


Рис. 9. Зависимость $\ln(d\alpha/d\tau)$ от $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ для аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ

Ж : Т = 100 : 1; $t = 24$ °С; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль (pH = 9,55); $v_{\text{в}} = 95 \pm 2$ л/ч

Fig. 9. Dependence of $\ln(d\alpha/d\tau)$ on $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ for ammonia-ammonium leaching of copper from secondary copper electrolytic refining slime

L : S = 100 : 1; $t = 24$ °С; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ mol/mol (corresponds to pH = 9.55); $v_{\text{air}} = 95 \pm 2$ L/h

трации $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ от 0,5 до 3,5 моль/л, отношении Ж : Т = 100 : 1, $t = 24$ °С, $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль (соответствует pH = 9,55), расходе воздуха $v_{\text{в}} = 95 \pm 2$ л/ч. Ее характер свидетельствует о смене режима выщелачивания вблизи $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1,5$ моль/л. Предположительно меньше этого значения реализуется внешнедиффузионный режим протекания выщелачивания с порядком по реагенту $n_1 \approx 0,91 \approx 1$, а при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ более 1,5 моль/л он переходит в кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц с кажущимся порядком по реагенту $n_1 = 0,24$.

В связи с этим определение энергии активации было выполнено по обе стороны от переходной области: при суммарной концентрации $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ и 2 моль/л. Результаты исследования представлены на рис. 10 в виде зависимо-

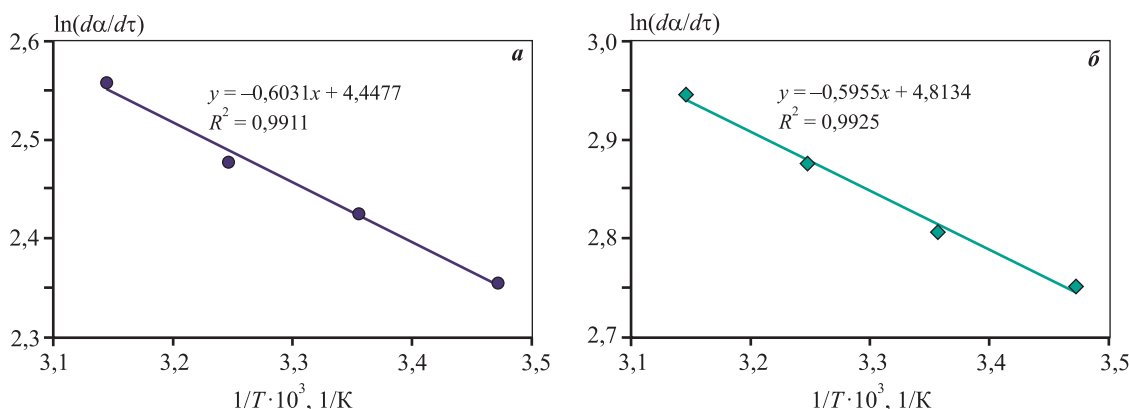


Рис. 10. Зависимость $\ln(da/d\tau)$ от $1/T$ процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ Ж : Т = 100 : 1; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль; $v_b = 95 \pm 2$ л/ч) и $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л (а) и 2 моль/л (б)

Fig. 10. Dependence of $\ln(da/d\tau)$ on $1/T$ for ammonia-ammonium leaching of copper from secondary copper electrolytic refining slime

L : S = 100 : 1; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ mol/mol; $v_{\text{air}} = 95 \pm 2$ L/h) and total concentration $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ mol/L (a) and 2 (b)

сти $\ln(da/d\tau)$ от $1/T$ при изменении температуры от 15 до 45 °С, верхний предел которой обоснован повышенными потерями аммиака при дальнейшем ее увеличении [24]. Видно, что в обоих случаях кажущаяся энергия активации процесса составила $5 \pm 0,25$ кДж/моль, что вполне согласуется с предположениями о протекании процесса АА-выщелачивания меди во внешнEDIFFУЗИОННОМ режиме при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л и в кинетическом режиме с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 2$ моль/л.

Кроме участвующих в образовании комплексов аммиака и аммонийных солей в качестве реагента в системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 используется кислород воздуха, но в связи со сложностью поддержания его определенной концентрации в растворе это влияние оценивалось при увеличении скорости подачи воздуха в систему выщелачивания от 18 до 156 л/ч. Установлено, что изменение расхода воздуха в исследуемом диапазоне практически не влияет на скорость протекания процесса. Очевидно, что во всем интервале скорости поступления кислорода в систему выщелачивания была значительно выше скорости его расхода, вследствие чего концентрация растворенного кислорода оставалась постоянной.

Для более однозначной интерпретации результатов кинетических исследований проведен анализ литературы. Так, авторами [55] установлено, что коэффициент диффузии аммиаката меди в растворе падает с $6 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ см²/с при росте концентрации меди в АА-растворе с 0,5 до 10 г/л,

а дальнейшее увеличение концентрации меди до 80 г/л снижает его до $1,67 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Эти факторы, а также уменьшение растворимости кислорода в растворах с ростом их соледержания могут значительно снизить общую скорость перехода меди в аммиачно-аммонийный раствор, о чем свидетельствуют результаты работы [45]. Только применение автоклавного аммиачного выщелачивания меди при давлении кислорода 7,8 атм способствует переходу из диффузионного режима в кинетический, при котором лимитирующей стадией становится процесс образования и растворения аммиакатов меди [20; 23]. В связи с этим подтверждается целесообразность ограничения конечной концентрации меди на уровне 0,8 моль/л, рекомендованном на основании проведенного термодинамического анализа.

В работе [56] установлено, что реакция (1) протекает во внешнEDIFFУЗИОННОЙ области реагирования, если концентрация растворенного кислорода более чем в 280 раз меньше, чем аммиака, в противном случае лимитирующей стадией становится химическое взаимодействие между ионом Cu^+ и аммиаком. Реакция (1) может определять общую скорость процесса только при незначительной концентрации меди (II) в растворе, а при ее увеличении окисление металлической меди начинает протекать и по реакции (3), где основным переносчиком электронов в системе становятся ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [21; 24; 57].

В работе [58] было обнаружено, что реакция автокаталитического растворения меди (3) лимитирует процесс ее растворения в аммиаке, а реакция (2) протекает достаточно быстро. Это может быть

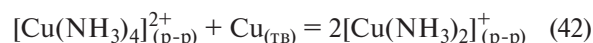
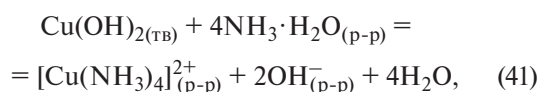
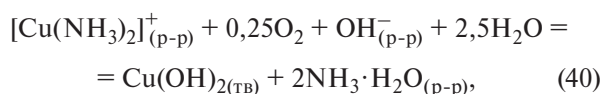
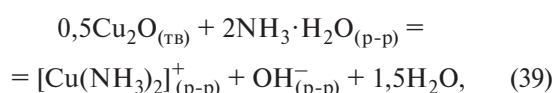
следствием применения раствора аммиака в отсутствие аммонийных солей, что способствует образованию гидроксокомплексов и гидроксидов меди на поверхности частиц, усложняющих механизм окислительного ее растворения в аммиаке [59]. Аналогичный вывод представлен авторами [22], которые считают лимитирующей стадией отвод продуктов реакции (2) вследствие формирования гидроксида меди на поверхности частиц Cu из-за недостатка аммиака в зоне протекания реакции. Образование $\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходит также при растворении окисленной меди в аммиачных солях без добавления аммиака [60]. В статье [60] установлено, что энергия активации процесса растворения окисленной медной руды в растворе NH_4Cl составляет 71 кДж/моль.

Применение аммиачно-аммонийных растворов значительно снижает энергию активации процесса растворения меди. Например, авторами [24] при выщелачивании меди раствором, содержащим медь, свободный аммиак и сульфат аммония в количестве 0,2, 2,4 и 0,5 моль/л соответственно, величина E_a составила 22,8 кДж/моль, а повышение содержания Cu^{2+} в растворе увеличивает скорость растворения меди. При этом авторы считают лимитирующей стадией отвод продуктов реакции (2). В работах [46; 61] получены значения $E_a = 23,3$ и 22,5 кДж/моль при выщелачивании меди из окисленной руды раствором, содержащим 0,5 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2 моль/л NH_4Cl , и при растворении меди с печатных плат в растворе состава, моль/л: $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,63\text{Cu}(\text{II})$, и обнаружено, что процессы ограничены внутренней диффузией реагента через слой нереакционно-способных примесей. Снижение энергии активации при использовании аммиачно-аммонийной системы выщелачивания подтверждается в работе [62], где при растворении малахитовой руды в АА-растворе (0,74 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в него переходят ионы CO_3^{2-} , образуя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом энергия активации составляет 22,3 кДж/моль, а порядок по аммиаку — 1, что указывает на протекание процесса в диффузионной области. Энергия активации процесса растворения малахитовой руды в АА-растворе (5 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) снижается до 15 кДж/моль [63]. Минимальное значение $E_a = 3,8$ кДж/моль было получено при выщелачивании CuO из пиритного огарка раствором состава, моль/л: $7,2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3,8\text{NH}_4\text{Cl}$ [64].

Из вышеизложенного следует, что энергия активации процесса выщелачивания меди снижа-

ется при увеличении доли окисленной меди в составе исходного материала, что подтверждается результатами проведенных исследований по кинетике выщелачивания меди из шламов ЭРВМ. Вероятно, растворение меди в присутствии окисленных форм Cu^+ и Cu^{2+} по реакциям (2) и (3) может быть осложнено наличием различных форм аммиачных комплексов меди и иных ее соединений.

В соответствии с вышеизложенным можно предположить, что АА-растворение меди из шлама ЭРВМ при концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы менее 1,5 моль/л протекает по реакциям



и сопровождается образованием промежуточной фазы — гидроксида меди, формирующего внутридиффузионный слой по реакции (40) и одновременно исчезающий по реакции (41), что подтверждается линейным характером зависимости $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$ при концентрации буферного раствора 1 моль/л и температуре процесса выщелачивания 25 °С (рис. 11).

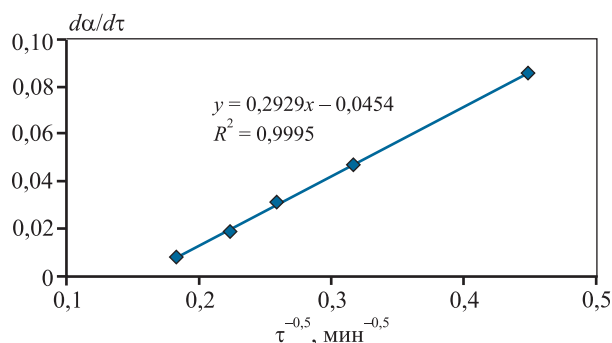


Рис. 11. Зависимость $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$

$C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л, $t = 25$ °С

Fig. 11. Dependence of $d\alpha/d\tau$ on $\tau^{-0,5}$

$C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ mol/L and $t = 25$ °С

Скорость выщелачивания меди из шлама ЭРВМ прямо пропорциональна площади поверхности частиц, которая изменяется в ходе процесса. Зависимость площади поверхности от степени выщелачивания может быть описана степенной функцией $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$. При интегрировании уравнения (38) с учетом расхода аммиачно-аммонийной буферной системы на образование $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ получена зависимость степени извлечения меди из шлама от продолжительности выщелачивания (43):

$$(1 - \alpha)^{1-\beta} = 1 - (1 - \beta) k e^{-E_a/(RT)} \times \\ \times S_0 \left(C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - \nu G_0 \alpha \right)^{n_1} \tau, \quad (43)$$

где S_0 — исходная удельная поверхность частиц, $\text{дм}^2/\text{г}$; β — порядок по твердому; n_1 — порядок по реагенту для буферной системы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равный 0,24 и 0,91 при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ больше 1,5 моль/л и меньше 1,5 моль/л соответственно; G_0 — масса меди в шламе, г; $\nu = 0,63$ моль/(л·г) — изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемой меди из шлама.

Значения параметра β зависят от характера выщелачиваемого материала: для монодисперсного материала с частицами одинаковой формы они равны 2/3, 1/2 и 0 для изометрических, столбчатых

и плоских частиц соответственно, а в наиболее распространенном случае выщелачивания полидисперсного материала с частицами разной формы $\beta \rightarrow 1$ [30]. На рис. 12 приведены результаты математической обработки данных исследования по кинетике выщелачивания меди из шлама ЭРВМ по уравнению (43) при значении $\beta = 0,95$, которое обеспечивает получение линейных зависимостей $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности процесса, достигаемый при $\beta = 0,95$, соответствует постоянному множителю, равному $0,0096 \pm 0,0002$. Таким образом, кинетику выщелачивания меди из шлама ЭРВМ в зависимости от продолжительности процесса при отношении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль ($\text{pH} = 9,55$) и концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы более 1,5 и менее 1,5 моль/л можно описать уравнениями

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 e^{-5000/(RT)} \times \\ \times \left(C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - 0,63 G_0 \alpha \right)^{0,24} S_0 (1 - \alpha)^{0,95}, \quad (44)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 e^{-5000/(RT)} \times \\ \times \left(C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - 0,63 G_0 \alpha \right)^{0,91} S_0 (1 - \alpha)^{0,95}, \quad (45)$$

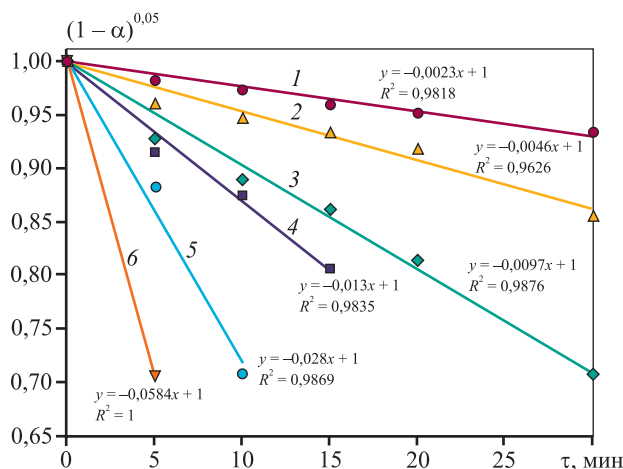


Рис. 12. Зависимость $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности выщелачивания меди при $\beta = 0,95$ и $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$, моль/л: 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 3,5 (6)
Ж: Т = 100 : 1; $t = 24^\circ\text{C}$; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль; $\nu_B = 95 \pm 2$ л/ч

Fig. 12. Dependence of $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ on the duration copper leaching at $\beta = 0,95$ and $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$, mol/L: 0.5 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 3.0 (5) and 3.5 (6)
L : S = 100 : 1; $t = 24^\circ\text{C}$; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ mol/mol; $\nu_{\text{air}} = 95 \pm 2$ L/h

Выводы

1. Комплексные исследования шлама электролитического рафинирования вторичной меди выявили повышенное содержание меди — 55,12 %, что подтвердило актуальность работы по поиску эффективного способа ее извлечения из этого шлама. Обнаружена фаза $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, соответствующая брошантиту, сведения о которой применительно к шламам отсутствуют. Общее содержание серебра в шламе ЭРВМ составляет 2,43 %, при этом 69,1 % серебра находятся в металлическом состоянии, а остальная часть в форме хлорида. Содержания попутных компонентов PbSO_4 , BaSO_4 и SnO_2 составляют 13,52, 9,33 и 4,73 % соответственно.

2. На основании термодинамического анализа обоснована возможность эффективного и селективного извлечения меди из шламов ЭРВМ гидрометаллургическим методом в аммиачно-аммонийной системе без нагрева, определен состав исходных растворов реагентов гидрата аммиака

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, их расход, а также характеристики пульпы выщелачивания.

3. Технологическими исследованиями подтверждена эффективность рекомендуемых режимов низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания ($\Theta = 4$ моль/моль, $\chi = 20$ % от СНК реакции (31)) и критериев контроля процесса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,72 \pm 0,01$ моль/л и ОВП пульпы $+260 \pm 10$ мВ относительно СВЭ (52 ± 10 мВ относительно ХСЭ), обеспечивающих 99,4 %-ное извлечение меди и отсутствие перехода серебра в раствор выщелачивания.

4. Исследованиями кинетики процесса выщелачивания меди из шлама ЭРВМ определена кажущаяся энергия активации, равная $5 \pm 0,25$ кДж/моль, в интервале температур от 15 до 45 °С при суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ 1 и 2 моль/л, а также порядок по реагенту, который при температуре 24 ± 1 °С составил $0,24 \pm 0,02$ и $0,91 \pm 0,05$ для $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ более 1,5 моль/л и менее 1,5 моль/л соответственно. Установлена смена режима выщелачивания с внешнEDIффузионного на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ с 0,5–1,5 до 1,5–3,5 моль/л и температуре 24 ± 1 °С. Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса.

Список литературы/References

1. International Copper Study group (Monthly Press Release). Lisbon, 2024. URL: <https://icsg.org/press-releases/#> (accessed: 01.03.2024).
2. International Copper Study group (Yearbook Press Release). Lisbon, 2023. URL: <https://icsg.org/press-releases/#> (accessed: 01.03.2024).
3. International Copper Study group (The World Copper Factbook 2023). Lisbon, 2023. URL: <https://icsg.org/copper-factbook/> (accessed: 01.03.2024).
4. Hunt A.J., Matharu A.S., King A.H., Clark J.H. The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chemistry*. 2015;17:1949–1950. <https://doi.org/10.1039/C5GC90019K>
5. Copper Market Analysis: The pathway for copper to 2030. RFC Ambrian, 2022. 30 p.
6. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск: Металлургия. Челябинское отд-ние, 1988. 432 с.
7. Мастюгин С.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 258 с.
8. Schlesinger M.E., Sole K.C., Davenport W.G., Alvear Flores G.R.F. Extractive metallurgy of copper. Sixth edition. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2022. 572 p.
9. Adams M.D. Advances in gold ore processing. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2005. 1028 p.
10. Tesfaye F., Lindberg D., Hamuyuni J., Taskinen P., Hupa L. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. *Minerals Engineering*. 2017;111:209–221. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.018>
11. Cooper W.C. The treatment of copper refinery anode slimes. *JOM*. 1990;42:45–49. <https://doi.org/10.1007/BF03221054>
12. Habashi F. Handbook of extractive metallurgy. Vol. II: Primary metals, secondary metals, light metals. Weinheim, 1997.
13. Петров Г.В., Беленький А.М., Андреев Ю.В., Ковалев В.Н. Современное состояние и технологические перспективы переработки медьэлектролитных шламов. *Труды СПбГТУ*. 2009;510:70–73. Petrov G.V., Belen'kiy A.M., Andreev Yu.V., Kovalev V.N. Current status and technological prospects for processing electrolytic copper refining slimes. *Trudy SPbGTU*. 2009;510:70–73. (In Russ.).
14. Ляпищев Ю.Б. Современное состояние переработки электролитных шламов медного производства. *Записки Горного института*. 2006;2(167): 245–247. Lyapishchev Yu.B. Current status of processing electrolytic copper refining slimes. *Zapiski Gornogo instituta*. 2006;2(167):245–247. (In Russ.).
15. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14-2020 «Производство драгоценных металлов». М.: Бюро НДТ, 2020. 153 с.
16. Чантурия В.А., Шадрюнова И.В., Горлова О.Е. Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов. В сб.: *Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов*: Матер. Междунар. научно-практ. конф. Алматы, 2018. С. 7–13.
17. Романова О.А. Сиротин Д.В. Цифровое обеспечение металлургического комплекса Урала в условиях развития индустрии 4.0. В сб.: *Российские регионы в фокусе перемен*: Сб. докл. XIV Междунар. конф. (г. Екатеринбург, 14–16 нояб. 2019 г.). Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2020. С. 729–732.
18. Lobanov V.G., Naumov K.D., Korolev A.A. Theory of copper-electrolyte slimes decoppering in the presence

- of hydrogen peroxide. *Materials Science Forum*. 2019;946:585–590.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.585>
19. Набойченко С.С., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Заузолков И.В. Переработка медьсодержащих лома и отходов с комплексным извлечением цветных металлов. М.: ЦНИИЦМЭИ, 1990. 27 с.
 20. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
 21. Lu Benjamin C.-Y., Graydon W.F. Rates of copper dissolution in aqueous ammonium hydroxide solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 1955;77(23):6136–6139.
<https://doi.org/10.1021/ja01628a012>
 22. Lane R.W., McDonald H.J. Kinetics of the reaction between copper and aqueous ammonia. *Journal of the American Chemical Society*. 1946;68(9):1609–1704.
<https://doi.org/10.1021/ja01213a005>
 23. Halpern J. Kinetics of the dissolution of copper in aqueous ammonia. *Journal of The Electrochemical Society*. 1953;100(10):421–428.
<https://doi.org/10.1149/1.2780873>
 24. Кляйн С.Э., Карелов С.В., Чemezova Т.А., Дорошкевич А.П. Кинетика окисления металлической меди куприонами в аммиачно-сульфатных растворах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1978;(1):27–31.
 Klein S.E., Karelov S.V., Chemezova T.A., Doroshkevich A.P. Kinetics of oxidation of metallic copper by cupriions in ammonia sulfate solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1978;(1):27–31. (In Russ.).
 25. Набойченко С.С., Богдашев В.Ф. Кинетика растворения медно-цинковых сплавов в аммиачной среде при повышенных температурах при повышенных температурах и давлении кислорода. *Журнал прикладной химии*. 1976; 49(5):1028–1031.
 Naboychenko S.S., Bogdashev V.F. Kinetics of dissolution of copper-zinc alloys in an ammonia environment at elevated temperatures at elevated temperatures and oxygen pressure. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1976;49(5):1028–1031. (In Russ.).
 26. Набойченко С.С., Богдашев В.Ф., Худяков И.Ф. Исследование кинетики растворения сплавов Cu—Sn в сернокислых и аммиачных растворах при повышенных температурах и давлении кислорода. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1975;6:35–39.
 Naboychenko S.S., Bogdashev V.F., Khudyakov I.F. Study of the kinetics of dissolution of Cu—Sn alloys in sulfuric acid and ammonia solutions at elevated temperatures and oxygen pressure. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1975;6:35–39. (In Russ.).
 27. Батсайхан Ш., Набойченко С.С. Показатели аммиачного автоклавного выщелачивания медного полиметаллического концентрата. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1992;(5/6):38–40.
 Batsaikhan Sh., Naboychenko S.S. Indicators of ammonia autoclave leaching of copper polymetallic concentrate. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1992;(5/6):38–40. (In Russ.).
 28. Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М. Низкотемпературное окисление меди в процессе механохимической активации в паро-аммиачно-кислородной среде. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013;56(4):43–47.
 Zheleznova A.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Smirnov N.N., Komarov Yu.M. Low-temperature oxidation of copper in the process of mechanochemical activation in a steam-ammonia-oxygen environment. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;56(4):43–47. (In Russ.).
 29. Meng X., Han K.N. The principles and applications of ammonia leaching of metals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1996;16:23–61.
<https://doi.org/10.1080/08827509608914128>
 30. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
 31. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
 32. Медведев А.С., Богатырева Е.В. Теория гидрометаллургических процессов: Теория и практика гидрометаллургических процессов, лежащих в основе производства цветных и редких металлов: Учеб. пособие. М.: Изд. Дом МИСИС, 2009. 347 с.
 33. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. 2-е изд., исправ. и доп. М.: Металлургиздат, 1953. 832 с.
 34. Пискарева С.К., Барашков К.М., Олышанова К.М. Аналитическая химия: Учеб. для сред. спец. учеб. заведений. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1994. 384 с.
 35. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1971. 456 с.
 36. Zittlau A.H., Shi Q., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Majzlan J. Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. *Geochemistry*. 2013;73(1):39–50.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.12.002>
 37. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. Л.: Химия, 1988. 704 с.
 38. Raymond B. Chemical amendment of dairy cattle slurry for the control of phosphorus in runoff from grassland: Diss. of Doctor of Philosophy. Ireland: University of Galway, 2015.

39. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Изд. 4-е, перераб. М.: Химия, 1972. 504 с.
40. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2002. 940 с.
41. Перетрутов А.А., Петровский А.М., Чубенко М.Н., Ким П.П., Калачев Н.А., Литова Т.В. Имманентные свойства аммиачно-аммонийных водных растворов аммиаков меди. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018;12:219—224. Peretrutov A.A., Petrovsky A.M., Chubenko M.N., Kim P.P., Kalachev N.A., Litova T.V. Inherent properties of ammonia-ammonium aqueous solutions of copper ammonia. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2018;12:219—224. (In Russ.).
42. Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е. Растворимость кислорода в растворах электролитов. *Успехи химии АН СССР*. 1980;59(8):1217—1250. Groysman A.Sh., Khomutov N.E. Solubility of oxygen in electrolyte solutions. *Uspekhi Khimii AN SSSR*. 1980;59(8):1217—1250. (In Russ.).
43. Narita E., Lawson F., Han K.N. Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*. 1983;10:21—37. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90074-9)
44. Tromans D. Oxygen solubility modelling in ammoniacal leaching solutions: leaching of sulphide concentrates. *Minerals Engineering*. 2000;13(5):497—515. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00031-5)
45. Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов. *Технологии в электронной промышленности*. 2007;3:26—29. Tereshkin V., Fantgof Zh., Grigorieva L. Etching of printed circuit boards and regeneration of etching solutions. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*. 2007;3:26—29. (In Russ.).
46. Lin P., Werner J., Ali Z.A., Bertuccim L., Groppo J. Kinetics and modeling of counter-current leaching of waste random-access memory chips in a Cu—NH₃—SO₄ system utilizing Cu(II) as an oxidizer. *Materials*. 2023;16:6274. <https://doi.org/10.3390/ma16186274>
47. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Т. 1: Теоретические основы. М.: Металлургия, 1975. 231 с.
48. Тарганов И.Е. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):25—33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33> Targanov I.E. Solodovnikov M.A., Troshkina I.D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):25—33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33>
49. Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(4):24—31. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31> Targanov I.E., Troshkina I.D. Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021;27(4):24—31. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31>
50. Kurniawan K. Lee J., Kim J., Kim R., Kim S. Leaching kinetics of selenium, tellurium and silver from copper anode slime by sulfuric acid leaching in the presence of manganese(IV) oxide and graphite. *Materials Proceedings*. 2021;3(1):16. <https://doi.org/10.3390/IEC2M-09233>
51. Schosseler J. Trentmann A., Frienrich B., Hahn K., Wotruba H. Kinetic investigation of silver recycling by leaching from mechanical pre-treated oxygen-depolarized cathodes containing PTFE and nickel. *Metals*. 2019;9(2):187. <https://doi.org/10.3390/met9020187>
52. Shu Q., Zhang J., Yan B., Liu J. Phase formation mechanism and kinetics in solid-state synthesis of undoped and calcium-doped lanthanum manganite. *Materials Research Bulletin*. 2009;44(3):649—653. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.022>
53. Free M.L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and applications*. USA, NJ: John Wiley & Sons, 2013. 432 p.
54. Вольдман Г.М. Об использовании уравнения Ерофеева—Колмогорова для описания кинетики гетерогенных процессов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1973;6:91—96. Voldman G.M. On the use of the Erofeev-Kolmogorov equation to describe the kinetics of heterogeneous processes. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1973;6:91—96. (In Russ.).
55. Sun Z., Cao H., Venkatesan P., Jin W., Xiao Y., Sietsma J., Yang Y. Electrochemistry during efficient copper recovery from complex electronic waste using ammonia based solutions. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2016;11:308—316. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1587-x>
56. Habashi F. Kinetics and mechanism of copper dissolution in aqueous ammonia. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1963;67(4):402—406. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19630670412>
57. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.

58. Zembura Z., Piotrowski A., Kolenda Z. A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990;20: 365–369.
<https://doi.org/10.1007/BF01076042>
59. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добрян М.А., Даченко В.В., Пшеничная С.В. Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах. *Вестник Харьковского национального университета*. 2006;731:230–237.
Larin V.I., Khobotova E.B., Dobriyan M.A., Datsenko V.V., Pshenichnaya S.V. The process of chemical dissolution of copper in ammonia solutions. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta*. 2006;731:230–237. (In Russ.).
60. Ekmekyapar A., Oya R., Kunkul A. Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2003;17(4):261–266.
<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.593>
61. Wei L., Tang M., Tang C., He J., Yang S., Yang J. Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010;20:910–917.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60235-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60235-1)
62. Kunkul A., Muhtar Kocakerim M., Yapici S., Demirbag A. Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 1993;41:167–182. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90026-4)
63. Bingol D., Canbazoglu M., Aydogan S. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*. 2005;76:55–62.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.006>
64. Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. Термодинамические и кинетические основы аммиачно-аммонийного извлечения соединений цинка и меди из техногенных. *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*. 2013;2:228–236.
Peretrutov A.A., Ksandrov N.V., Gagarina T.B., Chubenko M.N., Kim P.P. Thermodynamic and kinetic basis of ammonia-ammonium extraction of zinc and copper compounds from technogenic ones. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. P.E. Alekseeva*. 2013;2:228–236. (In Russ.).

Информация об авторах

Степан Олегович Выдыш — аспирант кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0009-0007-4742-3966>

E-mail: vydyshso@yandex.ru

Елена Владимировна Богатырева — д.т.н., проф., доцент кафедры цветных металлов и золота, НИТУ «МИСИС».

<https://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Information about the authors

Stepan O. Vydish — Postgraduate Student of the Department of Non-Ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology «MISIS» (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0009-0007-4742-3966>

E-mail: vydyshso@yandex.ru

Elena V. Bogatyreva — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Non-Ferrous Metals and Gold, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Вклад авторов

С.О. Выдыш — подготовка и проведение экспериментов, написание текста статьи.

Е.В. Богатырева — формирование основной концепции, определение цели работы, проведение экспериментов, корректировка текста и выводов.

Contribution of the authors

S.O. Vydish — defined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

E.V. Bogatyreva — defined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

Статья поступила в редакцию 25.04.2024 г., доработана 15.07.2024 г., подписана в печать 23.07.2024 г.

The article was submitted 25.04.2024, revised 15.07.2024, accepted for publication 23.07.2024

УДК 546.74 : 66.081

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-25-33>

Научная статья

Research article



Гидрометаллургическое извлечение никеля из окисленных руд

В.И. Дударев, Г.Н. Дударева, А.А. Яковлева

Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

✉ Владимир Иванович Дударев (vdudarev@mail.ru)

Аннотация: Большая часть мировых запасов Ni-содержащего сырья (40–66 %) сосредоточена в окисленных никелевых рудах. Одной из альтернативных высокочрезвычайно затратным пирометаллургическому и аммиачно-карбонатному методам переработки таких руд может быть хлораммонийное извлечение никеля из относительно бедных по содержанию металла руд. Технология галогенидно-аммиачного разложения и извлечения никеля из окисленных никелевых руд, дополненная сорбционным процессом, является менее длительной по стадийности и проще в практическом исполнении. Адсорбционное извлечение никеля возможно углеродными сорбентами, обладающими высокой химической устойчивостью, выдерживающими высокотемпературное воздействие и сильноокислотную обработку. Сорбенты получены путем парогазовой активации выделенных карбонизатов ископаемых углей. Изучена сорбционная способность ионов Ni(II), выявлены закономерности и характеристические параметры процесса на углеродных сорбентах с помощью изотерм адсорбции при варьировании условий проведения экспериментов. Обработку экспериментальных результатов выполняли с использованием уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Сорбенты имеют ряд особенностей, определяемых преобладающей микропористой структурой и полифункциональной поверхностью с активными комплексообразующими группировками атомов, характерными для амфолитов с катионо- и анионообменными свойствами. Процесс адсорбции описан уравнением псевдопервого порядка с константами скорости от 0,204 до 0,287 с⁻¹. Для адсорбционного извлечения Ni(II) предложена схема с двумя адсорберами и псевдооживленным слоем сорбента. Десорбция никеля и регенерация сорбента проведены 2,3 %-ным раствором серной кислоты. При этом десорбируется от 95 до 98 % никеля. В процессах рекомендуются стандартные химические машины и аппараты.

Ключевые слова: окисленные руды, углеродные сорбенты, извлечение никеля.

Для цитирования: Дударев В.И., Дударева Г.Н., Яковлева А.А. Гидрометаллургическое извлечение никеля из окисленных руд. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):25–33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-25-33>

Hydrometallurgical recovery of nickel from oxidized ores

V.I. Dudarev, G.N. Dudareva, A.A. Yakovleva

Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontova Str., Irkutsk 664074, Russia

✉ Vladimir I. Dudarev (vdudarev@mail.ru)

Abstract: A significant portion of the world's reserves of Ni-containing raw materials (40–66 %) is concentrated in oxidized nickel ores. One of the alternatives to the high-cost pyrometallurgical and ammonia-carbonate methods for processing such ores could be the chlorammonium recovery of nickel from relatively low-grade ores. The halide-ammonia decomposition and recovery technology of nickel from oxidized nickel ores, supplemented by a sorption process, is less stage-intensive and simpler in practical implementation. Nickel adsorption recovery is feasible using carbon sorbents that exhibit high chemical stability, withstand high-temperature exposure, and strong acidic treatment. Sorbents were obtained through steam-gas activation of extracted carbonizates from fossil coals. The sorption capacity for Ni(II) ions was studied, and the patterns and characteristic parameters of the process on carbon sorbents were identified using adsorption isotherms while varying experimental conditions. The experimental results were processed using the Freundlich and Langmuir equations. The sorbents have several distinctive features determined by their predominant microporous structure and multifunctional surface with active complex-forming atomic groups,

characteristic of ampholytes with cation- and anion-exchange properties. The adsorption process is described by a pseudo-first-order equation with rate constants ranging from 0.204 to 0.287 s⁻¹. For the adsorption recovery of Ni(II), a scheme with two adsorbers and a pseudo-fluidized sorbent bed is proposed. Nickel desorption and sorbent regeneration were carried out with a 2.3 % sulfuric acid solution, desorbing 95 to 98 % of nickel. Standard chemical machinery and equipment are recommended for these processes.

Keywords: oxidized ores, carbon sorbents, nickel recovery.

For citation: Dudarev V.I., Dudareva G.N., Yakovleva A.A. Hydrometallurgical recovery of nickel from oxidized ores. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):25–33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-25-33>

Введение

В мировых запасах Ni-содержащего сырья большую часть (от 40 до 66 %) составляют окисленные никелевые руды (ОНР) [1–3], в которых среднее содержание Ni составляет всего 0,7–1,2 %, поэтому их целевая переработка пирометаллургическими методами является высокочрезвычайно затратной и, как правило, нерентабельной [2–4]. Разработанная учеными Уральского федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) [5] комбинированная схема переработки ОНР (термохимическая обработка — водное выщелачивание — осаждение гидроксидов) позволяет получить никелевый концентрат, что повышает экономическую целесообразность применения пирометаллургической технологии. Однако в схеме присутствует термохимическая обработка всей массы руды, в том числе и пустой породы, также требуются предварительная обработка ОНР значительными объемами соляной кислоты и прокаливание до получения нерастворимых форм мешающих компонентов. Все это значительно осложняет процесс выделения никеля.

В работах ученых Томского политехнического университета [6; 7] предлагается использовать для начальной переработки ОНР один единственный реагент — хлорид аммония. Основная масса породы, включающая оксиды SiO₂ (51 %) и Al₂O₃ (5 %), с реагентом не взаимодействует, а оксиды других сопутствующих металлов начинают взаимодействовать при температуре 473 К. Оксид никеля через промежуточный продукт NiCl₂·nNH₄Cl при T = 600 К переходит в водорастворимый хлорид никеля. Последующее водное выщелачивание термообработанной руды и аммиачное осаждение гидроксидов позволяют осуществлять последовательное разделение ОНР на индивидуальные целевые компоненты [6]. Включение сорбционного процесса в такую инновационную технологию позволит существенно повысить эффективность выделения никеля из ОНР [8; 9].

Адсорбционное извлечение никеля возможно сорбентами из различного сырья, в том числе и

углеродными, которые имеют развитую пористую структуру с удельной поверхностью более 500 м²/г [10–21]. Углеродные сорбенты типа АД, синтезированные в ИРНТУ, обладают высокой химической устойчивостью, выдерживают высокотемпературное воздействие, противостоят сильноокислотной обработке [22; 23]. Они имеют ряд особенностей, определяемых микропористой структурой и полифункциональной поверхностью с активными комплексообразующими группировками атомов, характерными для амфолитов, с катионо- и анионообменными свойствами [24].

Сорбенты, полученные путем парогазовой активации выделенных карбонизатов ископаемых углей, представляют собой темные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от 1 до 2 мм, удельной поверхностью 550 м²/г, механической прочностью на истирание 82 %, суммарным объемом пор (по воде) 0,61 см³/г, сорбционной активностью по йоду 84 % и насыпной плотностью 560 г/дм³ [23].

Целью настоящей работы являлись изучение адсорбционных характеристик углеродного сорбента АД и разработка рекомендаций для гидрометаллургического извлечения никеля из окисленных руд.

Методика исследований

Анализ сорбционной способности ионов никеля, установление закономерностей и характеристических параметров процесса осуществляли с помощью изотерм адсорбции при варьировании режимов проведения экспериментов в статических и динамических условиях. Структуру, пористость и свойства поверхностных соединений сорбентов изучали с использованием различных физико-химических методов с привлечением современной приборной базы [24–26].

Сорбент АД обладает амфотерными ионообменными свойствами. Ионообменная емкость установлена методами обратного титрования 0,1 N

растворами HCl и NaOH. Катионообменная емкость по H^+ составила 0,92 мг-экв/г, анионообменная емкость по OH^- — 7,52 мг-экв/г. Эти данные показывают, что на поверхности сорбента имеются функциональные группировки, содержащие обменные ионы H^+ и OH^- , способные к замещению их ионами металла. Оптимизацию сорбционного извлечения никеля осуществляли изменением кислотности и температуры растворов, а также учетом характера непосредственно адсорбции на поверхности пористого материала.

Влияние кислотности среды на сорбционную емкость оценивали в статических условиях. Навеску адсорбента 0,5 г помещали в 100 см³ раствора, приготовленного из хлорида никеля квалификации ХЧ. Объем реакционной колбы составлял 250 см³, исходная концентрация металла в растворе — 0,51 ммоль/дм³. Значение pH в диапазоне от 3 до 11 регулировали аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для перемешивания использовали магнитную мешалку до установления адсорбционного равновесия.

Количественный анализ никеля проводили по спектрофотометрической методике с аналитическими реагентами — диметилглиоксимом или N-ацил-ацетгидразином [26]. Периодически дополнительно контролировали атомно-абсорбционным анализом по стандартной методике концентрацию ионов никеля в растворах и содержание металла в сорбенте после термокислотного разложения высушенного сорбента [27]. Величину адсорбции (A , ммоль/г) рассчитывали по формуле

$$A = (C_0 - C_p)V/m, \quad (1)$$

где C_0 и C_p начальная и равновесная концентрации адсорбата, ммоль/дм³; m — масса адсорбента, г; V — объем рабочего раствора, дм³.

Исследования при повышенных температурах проводили в термостатированных ячейках.

Результаты и их обсуждение

Характер сорбционного взаимодействия, зафиксированного при температурах 298, 318 и 338 К, показывают изотермы адсорбции ионов Ni(II) на углеродном сорбенте (рис. 1).

Обработку экспериментальных результатов в области малых концентраций никеля в растворах выполняли с использованием классического уравнения Фрейндлиха:

$$A = K_F C_p^{1/n}. \quad (2)$$

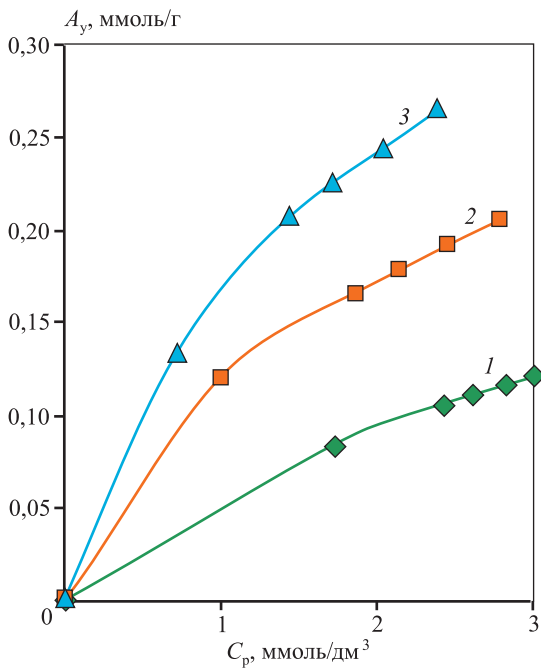


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Ni(II) при температурах 298 К (1), 318 К (2) и 338 К (3)
 A_y — концентрация металла на сорбенте

Fig. 1. Adsorption isotherms of Ni (II) ions at temperatures 298 K (1), 318 K (2), and 338 K (3)
 A_y — concentration of metal on the sorbent

После арифметического преобразования и построения линейной зависимости логарифмической формы уравнения

$$\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p \quad (3)$$

графическим путем были определены оба постоянных параметра K_F и n . Константа K_F представляет собой миллимолярный коэффициент адсорбции, поскольку соответствует значению адсорбции при концентрации адсорбата $C = 1$ ммоль/дм³. Показатель $1/n$ является правильной дробью и в целом характеризует степень приближения изотермы адсорбции к оси абсцисс. Из представленных в табл. 1 данных следует, что с повышением температуры обе постоянные урав-

Таблица 1. Константы уравнения Фрейндлиха ($R^2 = 0,92$)

Table 1. Constants of the Freundlich equation ($R^2 = 0.92$)

Константы	Температура, К		
	298	318	338
K_F	0,19	0,25	0,29
n	1,73	1,84	1,94

нения Фрейндлиха (2) возрастают. По значению коэффициента K_F можно сделать вывод, что адсорбция ионов Ni(II) в начальный период времени протекает с высокой эффективностью.

Для описания процесса с достижением предельного уровня адсорбции использовали уравнение Ленгмюра. В линейной форме оно представляет собой уравнение прямой:

$$1/A = 1/A_{\infty} + 1/A_{\infty}K_p C, \quad (4)$$

где C — концентрация металла в растворе, ммоль/дм³; A_{∞} — предельные величины адсорбции, ммоль/г; K_p — константа адсорбционного равновесия.

Построив зависимость в координатах $1/A = f(1/C)$, графическим способом находили постоянные A_{∞} и K_p в уравнении Ленгмюра. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что температура влияет и на предельную величину адсорбции, константы адсорбционного равновесия при этом также увеличиваются.

Анализ результатов показывает, что процесс адсорбции никеля на углеродном сорбенте не относится к чисто физической адсорбции. Для расчета стандартного термодинамического параметра — энергии Гиббса (ΔG), использовали классическое уравнение химического сродства:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (5)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса, К.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что с увеличением температуры вероятность самопроизвольного течения процесса адсорбции увеличивается.

Для графического определения энтальпии адсорбции Ni(II) использовали уравнение изобары, записанное в дифференциальной форме:

$$\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT}. \quad (6)$$

В результате ее значение составило $-8,96$ кДж/моль (см. табл. 2).

Оценку кинетических закономерностей проводили классическим методом подбора осей кинетических уравнений. Прямолинейные при всех температурах зависимости $\ln C = f(t)$ (рис. 2) подтверждают, что процесс адсорбции описывается уравнением псевдопервого порядка. Значения полученных при этом констант скорости (k_c) приведены в табл. 2.

Вопреки правилу Ван-Гоффа для гомогенных химических реакций константа скорости адсорб-

Таблица 2. Термодинамические константы адсорбции ($R^2 = 0,96$)

Table 2. Thermodynamic sorption constants ($R^2 = 0.96$)

Параметр	Температура, К		
	298	318	338
$A_{\infty}, 10^{-4}$ ммоль/г	1,01	1,53	1,66
K_p	394	416	524
k_c, c^{-1}	0,204	0,229	0,287
ΔG , кДж/моль	–20,5	–22,1	–24,7
ΔH , кДж/моль		–8,96	
E_a , кДж/моль		7,1	

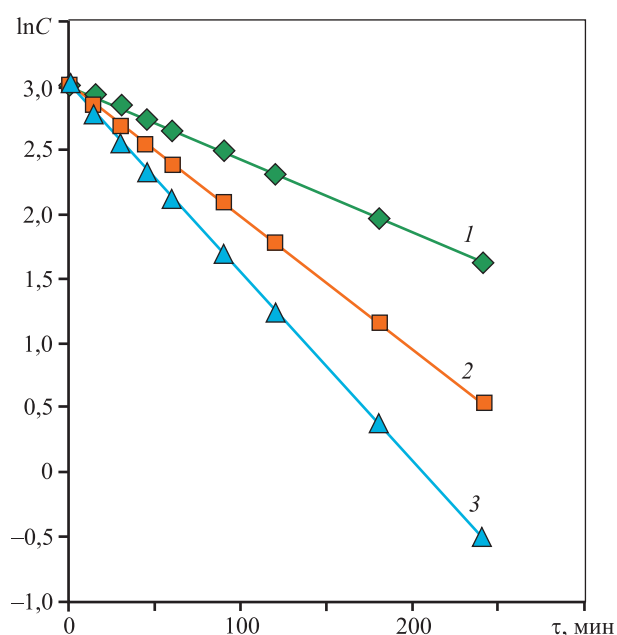


Рис. 2. Кинетические зависимости сорбции ионов Ni(II) от температуры 298 К (1), 318 К (2) и 338 К (3)

Fig. 2. Kinetic dependences of Ni(II) ion sorption at temperatures 298 K (1), 318 K (2), and 338 K (3)

ции растет значительно медленнее, что свидетельствует о сложности механизма данного процесса. Это подтверждает и величина энергии активации (E_a), найденная графически спрямлением уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 \frac{E_a}{RT}. \quad (7)$$

Экспериментально установленное значение энергии активации процесса адсорбции составило 7,1 кДж/моль, что свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области [28].

Для решения вопроса о лимитирующей стадии адсорбции были проведены опыты с прерыванием

процесса в динамическом режиме на определенное время. Результаты показали, что во всех случаях при прерывании течения адсорбции на 24 ч наблюдалось снижение концентрации сорбируемого металла в вытекающем из колонки растворе. Разрыв непрерывности на выходных кривых адсорбции позволяет сделать заключение о том, что лимитирующей стадией кинетики процесса адсорбции ионов Ni(II) на углеродном адсорбенте в изученных условиях является диффузия внутри гранул адсорбента, т.е. адсорбция реализуется в условиях «гелевой» кинетики и скорость ее протекания тормозится внутридиффузионными процессами. Возможный механизм сорбции можно рассматривать как процесс диффузии комплексных ионов Ni(II), в частности гидроксопентамин-катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$, внутрь гранул и взаимодействие его с функционально активными группировками на поверхности сорбентов по схеме ионного обмена.

Изучение взаимодействия методами ИК-спектроскопии показало, что регистрируемые результаты сорбции ионов металла происходят с участием двойных связей фрагментов соединений, расположенных на углеродной поверхности. Зафиксированы изменения в обертонах связей $=\text{CH}_2$, $=\text{C}-\text{NH}_2$ и $=\text{C}-\text{OH}$, а также в сопряженных фрагментах связей $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и $\text{R}-\text{C}=\text{O}$, $\text{R}-\text{OH}$. Это позволяет сделать вывод об участии в реакциях π -электронов указанных фрагментов молекул или их обменных частей. Возможно, они выступают донорами электронных пар, а свободные d -орбитали сорбируемого металла — акцепторами в комплексах соответствующих соединений. Это заключение подтверждает характер взаимодействия ионов металла с поверхностью адсорбента. Появление полос в его спектре после сорбции ионов металла при $\nu = 574, 604$ и 836 см^{-1} , соответствующих характеристическим полосами деформационных колебаний связей $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$, свидетельствует о наличии соответствующих связей в исследуемых соединениях.

Анализ результатов также показал, что в ходе адсорбции с ростом температуры наблюдается увеличение емкости сорбента по отношению к никелю. Адсорбция ионов Ni(II) в данном случае не соответствует классическому поведению ионов металлов: для многих из них в результате адсорбции наблюдается экзотермический эффект [29]. Вероятно, высокая устойчивость ассоциированных соединений никеля: аминоккомплексов ($K_y = 5,3 \cdot 10^8$), аквааминоккомплексов ($K_y = 4,2 \cdot 10^6$),

гидроксоаминоккомплексов ($K_y = 5,8 \cdot 10^6$) [26], предопределяет необходимость затрат дополнительной энергии для их разрушения перед сорбцией. Возможно, ее величина больше, чем энергия экзотермической реакции ионного обмена при закреплении Ni(II) на поверхности сорбента, и поэтому в целом процесс сорбции представляется эндотермическим.

В хлораммонийной технологии извлечения никеля из окисленных руд активный реагент, используемый для технологического преобразования оксидов металлов, регенерируется и возвращается в голову процесса для разложения новой партии ОНР [6]. Селективность хлорида аммония позволяет на начальной стадии освобождаться от большей части породы. При этом при вскрытии руды извлекается 75 % никеля в виде гидроксида [7]. На наш взгляд, целесообразно введение стадии адсорбционного извлечения никеля в процессе разделения технологического раствора, на которой осаждение и отделение гидроксида никеля будут происходить при $\text{pH} = 8,0 \div 8,5$ [8]. Для адсорбционного извлечения Ni(II) предлагается схема с двумя адсорберами с псевдоожиженным слоем сорбента (рис. 3).

При проведении адсорбционных исследований были получены сведения о механизме процесса, которые позволили разработать некоторые практические рекомендации для реализации предлагаемой схемы. Перед осуществлением процесса необходима корректировка кислотности технологического раствора до оптимальных значений, что достигается добавлением раствора гидроксида аммония. Для проведения адсорбции раствор насосом направляется снизу в адсорбер. По сравнению с другими конструкциями адсорберы с псевдоожиженным слоем сорбента имеют преимущества, такие как увеличенная площадь контакта фаз при том же объеме загрузки и большее время их контакта. Для адсорбционного извлечения металла выбрана конструкция в виде цилиндрической колонны с конусообразной нижней частью и распределительными решетками внутри аппарата. Для организации непрерывного процесса извлечения необходимо использовать два адсорбера: после насыщения сорбента в первом аппарате он переключается на перезагрузку, а второй включается на сорбцию. После перезагрузки сорбент направляется в десорбер, оснащенный мешалкой, куда подается разбавленный (1 : 20, или 2,3 %-ный) раствор серной кислоты. Нами установлено, что при использовании качестве элюата H_2SO_4 такой

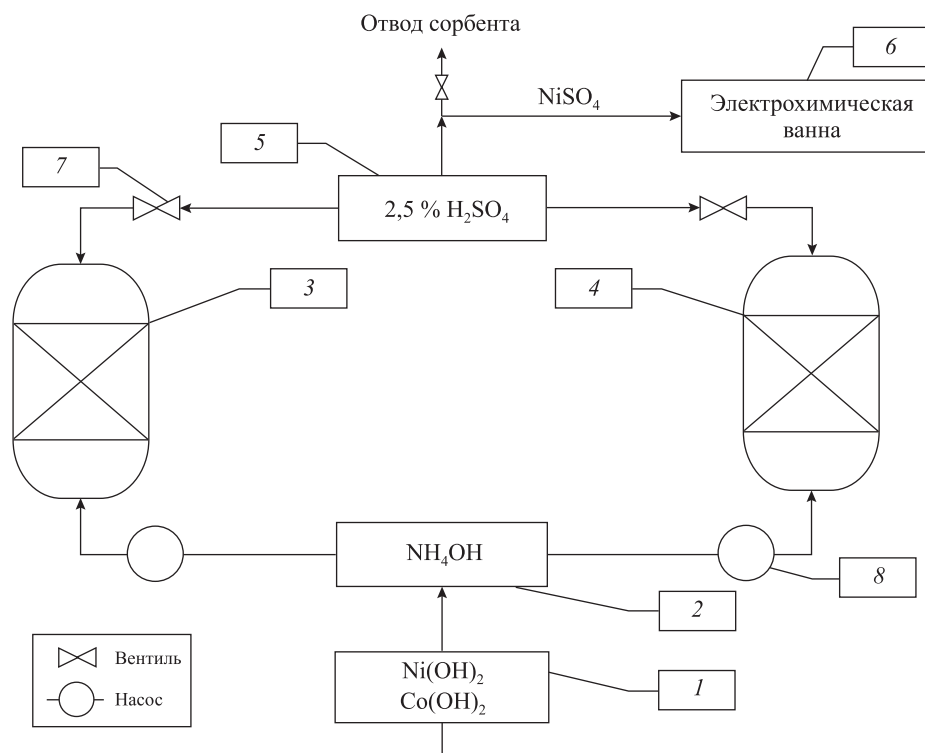


Рис. 3. Схема цепи аппаратов для сорбционного извлечения никеля

1, 2, 5, 6 – емкости для растворов; 3, 4 – адсорберы; 7 – вентили; 8 – насосы

Fig. 3. Schematic diagram of the apparatus chain for nickel sorption extraction

1, 2, 5, 6 – solution tanks; 3, 4 – adsorbers; 7 – valves; 8 – pumps

концентрации десорбируется от 95 до 98 % никеля. Насыщенный раствор Ni(II) после десорбции предлагается использовать для электролитического извлечения металла.

При работе сорбционных колонн следует учитывать, что степень извлечения никеля из растворов после каждого цикла уменьшается на 3–5 %. Переключение адсорберов производится раньше полного насыщения загрузки, так как при времени, граничащем со временем полного насыщения адсорбента, концентрация металлов в растворе близка к равновесной, и скорость адсорбции реально снижается. Ориентировочно общая продолжительность работы одного адсорбера до перезагрузки угля составляет 648 ч. В процессах целесообразно использовать только стандартные химические машины и аппараты.

Закключение

Хлораммонийная технология гидрометаллургического извлечения никеля из окисленных руд основана на твердофазном хлорировании окисленных никелевых руд хлоридом аммония при

$T = 473$ К с последующим водным выщелачиванием растворимых хлоридов никеля и других ценных компонентов. Целесообразно включение в вышеуказанную технологическую схему процесса адсорбционного извлечения никеля на стадии получения аммиачных растворов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Наиболее вероятно, что после осаждения металлы находятся в технологическом растворе в виде комплексных аммиакатов.

Исследование показало, что адсорбционное взаимодействие в системе «металлсодержащий раствор — углеродный сорбент» протекает достаточно интенсивно: константы скорости составляют от 0,204 до 0,287 с^{-1} . Значение энергии активации ($E_a = 7,1$ кДж/моль) указывает на протекание процесса адсорбции в диффузионной области. Изменение энергии Гиббса ($\Delta H = -8,96$ кДж/моль) свидетельствует, что с увеличением температуры повышается вероятность самопроизвольного течения процесса адсорбции.

Для адсорбционного извлечения Ni(II) предлагается схема с двумя адсорберами с псевдооживленным слоем сорбента и нижней подачей слабощелочного технологического раствора. Десорбция

никеля осуществляется 2,3 %-ным раствором серной кислоты. При этом десорбируется от 95 до 98 % никеля.

Список литературы/References

1. Нафталъ М.Н., Дьяченко В.Т., Серова Н.В., Брюквин В.А., Лысых М.П. Окисленные никелевые руды — перспективный источник минерального сырья для повышения объемов производства никеля и кобальта в ОАО «ГМК «Норильский никель». *Цветные металлы*. 2012;6:25—28.
Naftal M.N., Dyachenko V.T., Serova N.V., Bryukvin V.A., Lysykh M.P. Oxidized nickel ores are a promising source of mineral raw materials for increasing the production of nickel and cobalt in LLC MMK Norilsk Nickel. *Tsvetnye metally*. 2012;6:25—28. (In Russ.).
2. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т. 2. М.: Наука и технология, 2001. 468 с.
3. Калашникова М.И. Разработка научных основ создания новых и совершенствования действующих гидрометаллургических технологий переработки рудного сырья и промежуточных продуктов медно-никелевого производства: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2007.
4. Чунарев А.А., Колмачихина О.Б., Набойченко С.С. Обзор методов переработки окисленных никелевых руд и перспективы развития на Урале никелевого производства. В сб.: *Урал индустриальный. Бакунинские чтения: Индустриальная модернизация Урала в XVIII—XXI вв.*: Материалы XII Всероссийской научной конференции (4—5 дек. 2014 г.). Екатеринбург, 2014. Т. 2. С. 333—335.
5. Колмачихина О.Б. Комбинированная технология переработки окисленных никелевых руд (на примере Серовского месторождения): Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2018. 132 с.
6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка окисленных никелевых руд с применением хлорида аммония. *Химическая технология*. 2010;11(2): 91—96.
Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraydenko R.I. Processing of oxidized nickel ores using ammonium chloride. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2010;11(2): 91—96. (In Russ.).
7. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Хлораммонийная технология переработки окисленных никелевых руд. *Цветные металлы*. 2011;1:18—21.
Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraydenko R.I. Chlorammonium technology of processing oxidized nickel ores. *Tsvetnye metally*. 2011;1:18—21.
8. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И. Адсорбционное извлечение никеля (II) из водных растворов техногенного характера. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020;1(32):133—139.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139>
Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I. Adsorption extraction of nickel (II) from aqueous solutions of technogenic character. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2020;1(32):133—139. (In Russ.).
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139>
9. Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б. Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов. *Записки Горного института*. 2020;242:209.
<https://doi.org/10.31897/pmi.2020.2.209>
Kurdyumov V.R., Timofeev K.L., Maletsev G.I., Lebed A.B. Sorption extraction of nickel (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions. *Zapiski Gornogo instituta*. 2020;242:209. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31897/pmi.2020.2.209>
10. Tamjidi S., Esmaili H., Moghadas B.K. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Materials Research Express*. 2019;6(10):862—873.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ffb>
11. Çelebi H., Gök G., Gök O. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead (II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. *Scientific Reports*. 2020;10(1):12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-74553-4>
12. Nilgün Onursal, Yalçın Altunkaynak, Ayşe Baran, Mehmet Can Dal. Adsorption of nickel (II) ions from aqueous solutions using Malatya clay: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2017;42(5):14150.
<https://doi.org/10.1002/ep.14150>
13. Olufemi B., Eniodunmo O., Adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution using banana peel and coconut shell. *International Journal of Technology*. 2018;9(3):434—445.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v9i3.1936>
14. Chang Y.S., Au P.I., Mubarak N.M., Khalid M., Jagdish P., Walvekar R., Abdullah E.C. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:33270—33296.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09423-7>
15. Khan M.I., Almesfer M.K., Danish M., Ali I.H., Shoukry H., Patel R., Gardy J., Nizami A.S., Rehan M. Potential of Saudi natural clay as an effective adsorbent in heavy metals removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2019;158:140—151.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24270>

16. Gupta S., Sharma S.K., Kumar A. Biosorption of Ni(II) ions from aqueous solution using modified Aloe barbadensis Miller leaf powder. *Water Science and Engineering*. 2019;12:27–36.
<https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.04.003>
17. Islam M.A., Awual M.R., Angove M.J. A review on nickel (II) adsorption in single and binary component systems and future path. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(5):103305.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103305>
18. Shahat A., Hassan M.A. H., El-Shahat M.F., Osama El-Shahawy, Md. Rabiul Awual. Visual nickel (II) ions treatment in petroleum samples using a mesoporous composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:957–967.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.105>
19. Praveen P., Munilakshmi N., Sravani P. Removal of nickel (II) ion from an aqueous solution using red brick as an adsorbent. *Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2023;49(2):175–184.
<https://doi.org/10.5276/jswtm/iswmaw/492/2023.175>
20. Mahmoud O. Abd El-Magied, Ali M.A. Hassan, Hamdi M.H. Gad T.M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using modified activated carbon: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2018;39(6).
<https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1402337>
21. Qasem N.A., Mohammed R.H., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *npj Clean Water*. 2021;4(1):1–15.
<https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
22. Леонов С.Б., Домрачева В.А., Елшин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Рандин О.И. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: ИрГТУ, 2000. 268 с.
23. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И., Домрачева В.А. Способ получения сорбента: Патент 2064335 (РФ). 1996.
24. Dudareva G.N., Randin O.I., Petukhova G.A., Vavkul'skaya T.I. On the mechanism of sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015;51(6):939–943.
<https://doi.org/10.1134/S2070205115060064>
25. Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I., Petukhova G.A. Study of removal of nickel(II) from aqueous solutions by sorption. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(5):841–848.
<https://doi.org/10.1134/S2070205119050071>
26. Дударева Г.Н. Сорбционное концентрирование и аналитическое определение никеля: Монография. Иркутск: ИРНИТУ, 2015. 154 с.
27. Марочкина В.В., Буюева Е.И., Кулагина Е.С. Сравнительный анализ методик определения хрома, ванадия, меди, никеля, марганца в сталях и чугунах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023;89(2):57–63.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-57-64>
28. Marochkina V.V., Bueva E.I., Kulagina E.S. Comparative analysis of methods for determining chromium, vanadium, copper, nickel, manganese in steels and cast irons by the method of atomic absorption spectrometry with atomization in the flame. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2023; 89(2):57–63. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-57-64>
29. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 462 с.
30. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А., Волощук А.М., Товбин Ю.К., Толмачев А.М., Авраменко В.А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 302 с.

Информация об авторах

Владимир Иванович Дударев — д.т.н., профессор кафедры химии и биотехнологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ).

<https://orcid.org/0009-0001-6477-4422>

E-mail: vdudarev@mail.ru

Галина Николаевна Дударева — к.х.н., доцент кафедры химии и биотехнологии им. проф. В.В. Тутуриной, ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0009-0004-3234-0672>

E-mail: gndudareva@mail.ru

Ариадна Алексеевна Яковлева — д.т.н., профессор кафедры химии и биотехнологии им. проф. В.В. Тутуриной, ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

E-mail: ayakovistu@mail.ru

Information about the authors

Vladimir I. Dudarev — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology named after Prof. V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University (INRTU).

<https://orcid.org/0009-0001-6477-4422>

E-mail: vdudarev@mail.ru

Galina N. Dudareva — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology named after Prof. V.V. Tuturina, INRTU.

<https://orcid.org/0009-0004-3234-0672>

E-mail: gndudareva@mail.ru

Ariadna A. Yakovleva — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology named after Prof. V.V. Tuturina, INRTU.

<https://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

E-mail: ayakovistu@mail.ru

Вклад авторов

В.И. Дударев — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Г.Н. Дударева — осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

А.А. Яковлева — научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the authors

V.I. Dudarev — developed of the main concept, set the goal and objectives of the study, prepared the text, and formulated the conclusions.

G.N. Dudareva — performed calculations, tested samples, and prepared the text of the article.

A.A. Yakovleva — provided scientific guidance, revised the text, and refined the conclusions.

Статья поступила в редакцию 05.01.2024 г., доработана 14.03.2024 г., подписана в печать 18.03.2024 г.

The article was submitted 05.01.2024, revised 14.03.2024, accepted for publication 18.03.2024



Получение карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

С.А. Алейников, Н.В. Белоусова

Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79

✉ Сергей Александрович Алейников (saaleynikov@yandex.ru)

Аннотация: Исследована возможность получения карбоната лития из «черной массы» — промежуточного продукта переработки литий-ионных аккумуляторов. Проведены рентгенофазовый анализ и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой «черной массы», результаты которых показали, что содержание лития в ней составляет 3 %. Установлено, что при водном выщелачивании из «черной массы» в водную фазу можно селективно извлечь от 40 до 70 % лития при соотношении Ж : Т от 10 до 200. В процессе водного выщелачивания были сняты кинетические кривые при температурах 25 и 80 °С. Для удаления ионов Al из раствора выщелачивания исследовалась сорбция алюминат-иона на слабоосновных (АН-31, CRB05) и сильноосновных (A500) анионитах в статических условиях на модельном Li–Al-растворе. Показано, что в щелочной среде сильноосновные аниониты с четвертичными аминогруппами не способны поглощать ионы Al, в то время как АН-31 и CRB05, имеющие в составе функциональных групп гидроксильные группировки, обладают емкостью от 2 до 3 г/дм³ по ионам Al. Проведена сорбция алюминия из модельного Li–Al-раствора в динамических условиях с использованием анионита CRB05 (N-метилглюкамин) при удельной скорости потока 2 и 4 колоночных объема в час, сняты выходные кривые сорбции, рассчитаны динамическая обменная и полная динамическая обменная емкости. Показано, что ионы Al могут быть удалены сорбцией до остаточной концентрации в рафинате менее 0,5 мг/дм³. Также была проведена сорбционная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы» с использованием слабоосновного анионита Diaion CRB05 и хелатного катионита Purolite S950. После упаривания очищенного раствора был получен карбонат лития с содержанием основного вещества 98,2 %.

Ключевые слова: сорбент, литий, ионный обмен, извлечение, очистка, переработка.

Для цитирования: Алейников С.А., Белоусова Н.В. Получение карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):34–44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-34-44>

Obtaining lithium carbonate from the black mass of lithium-ion batteries

S.A. Aleynikov, N.V. Belousova

Siberian Federal University

79 Svobodny Prospt., Krasnoyarsk 660041, Russia

✉ Sergey A. Aleynikov (saaleynikov@yandex.ru)

Abstract: The article explores the possibility of obtaining lithium carbonate from the black mass — an intermediate product of lithium-ion batteries recycling. X-ray phase analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of the black mass revealed that it contains 3 % lithium. It has been established that during water leaching, 40 % to 70 % of lithium can be selectively extracted from the black mass into the aqueous phase at L/S ratios ranging from 10 to 200. During water leaching, kinetic curves were recorded at temperatures of 25 °C and 80 °C. To remove Al ions from the leaching solution, we studied the sorption of aluminate ions on weakly basic (AN-31, CRB05) and strongly basic (A500) anion exchangers under static conditions using a model Li–Al solution. It was demonstrated that in an alkaline environment, strongly basic anion exchangers with quaternary amino groups are not able to adsorb Al ions, while AN-31 and CRB05 with hydroxyl clusters

in their functional groups have a capacity of 2 to 3 g/dm³ in terms of aluminum ions. The sorption of aluminum from the model Li–Al solution was conducted under dynamic conditions using the CRB05 anion exchanger (N-methylglucamine) at specific flow rates of 2 and 4 column volumes per hour. Elution sorption curves were plotted, and both the dynamic exchange capacity and the total dynamic exchange capacity were determined. Additionally, we showed that aluminum ions can be removed by sorption so that their residual concentration in the raffinate drops below 0.5 mg/dm³. Sorption purification of the solution after water leaching of the black mass was performed using a weakly basic anion exchanger Diaion CRB05 and a chelate cation exchanger Purolite S950. After evaporation of the purified solution, we obtained lithium carbonate with a main substance content of 98.2 %.

Keywords: sorbent, lithium, ion exchange, extraction, purification, treatment.

For citation: Aleynikov S.A., Belousova N.V. Obtaining lithium carbonate from the black mass of lithium-ion batteries. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):34–44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-34-44>

Введение

В структуре мирового потребления лития наибольшая часть приходится на производство литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Если в 2015 г. только 35 % мирового производства лития приходилось на изготовление ЛИА, то уже к 2019 г. этот показатель увеличился до 65 % [1]. Срок службы ЛИА ограничивается рядом факторов, способствующих деградации электрохимических систем накопления энергии, в связи с чем в ближайшие годы можно ожидать рост рынка вторичного литиевого сырья, что в отсутствие контроля за утилизацией отработанных литий-ионных аккумуляторов может иметь серьезные экологические последствия.

Наиболее востребованным литиевым продуктом является его карбонат, который после очистки с технического ($\geq 99,0$ % Li_2CO_3) до батарейного ($\geq 99,5$ % Li_2CO_3) сорта используется при производстве ЛИА. Литий в составе активной катодной и анодной масс литий-ионных аккумуляторов находится в виде смешанных оксидов (шпинелей) LiCoO_2 [2], LiMnO_4 [3], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [4], фосфата LiFePO_4 [5], карбида LiC_6 [6] и других соединений. Смесь катодной и анодной масс отработанных ЛИА является промежуточным продуктом их переработки и в зарубежной научной литературе называется «black mass» («черная масса»).

Для перевода лития, кобальта и никеля из отработанных ЛИА в раствор используют органические кислоты (шавелевую, лимонную, аскорбиновую и др.) [7; 8], в том числе в сочетании с перекисью водорода [9–11], смесь органических кислот (бензолсульфоновой и муравьиной) [12], неорганические кислоты (серную, азотную, соляную) [7; 13; 14], а также гидроксиды аммония [15; 16] и натрия [17].

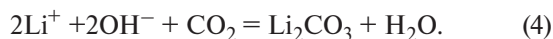
В случае кислотного выщелачивания возникает сложная задача дальнейшего селективного

разделения лития и цветных металлов, поскольку получаемый при выщелачивании раствор содержит множество подлежащих удалению элементов, таких как Ni, Co, Mn, Al, Fe.

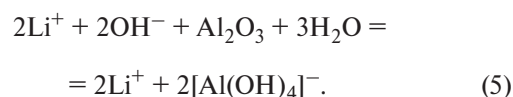
Селективное извлечение лития может быть осуществлено путем водного выщелачивания «черной массы», в ходе которого большая часть ионов лития покидает структуру смешанных оксидов и переходит в раствор в виде гидроксида лития. Предполагаемый механизм перевода лития в раствор из смешанных оксидов представлен следующими уравнениями реакций [18]:



Из полученного раствора лития пропусканием углекислого газа может быть осажден карбонат лития:

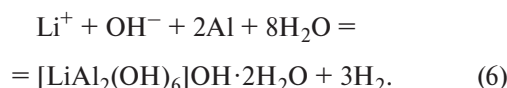


Проблему представляет алюминий, входящий в состав некоторых катодных материалов ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$) и присутствующий в виде частиц алюминиевой фольги, которая используется в литий-ионных аккумуляторах в качестве катодного токоподвода. В щелочной среде раствора гидроксида лития возможно частичное растворение оксида алюминия с образованием комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



При взаимодействии металлического алюминия с раствором гидроксида лития возможно об-

разование слоистого двойного гидроксида алюминия—лития [19]:



В связи с этим перед осаждением карбоната лития требуется удаление ионов Al из раствора выщелачивания. Это можно осуществить с помощью сорбции на анионитах. Обзор литературы показал, что для сорбционного удаления ионов Al могут быть использованы слабоосновные аниониты с третичными аминогруппами (АН-31) [20] или аниониты с N-метилглюкаминowymi активными группами (D-403) [21].

Целью настоящего исследования являлось изучение условий прямого извлечения лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов с получением карбоната лития.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали «черную массу» ЛИА, полученную измельчением отработанных литий-ионных аккумуляторов в шредерной установке и просеянную на сите с размером ячейки 0,63 мм.

Для анализа состава «черной массы» навеску массой 0,5 г растворяли в 50 см³ смеси серной, хлорной и соляной кислот в соотношении 2 : 2 : 1 при нагреве до 200 °С в течение 4 ч, что позволило достичь

полного ее растворения, включая графит. Полученный раствор разбавляли 6 М соляной кислотой, доводя объем раствора до 100 см³, и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Результаты (мас.%) представлены ниже.

Ti.....	0,08	Al.....	3,39
Mn.....	7,48	P.....	0,68
Cu.....	2,47	Li.....	3,15
Fe.....	0,87	Co.....	14,97
Ni.....	9,72		

Рентгенофазовый анализ¹ «черной массы», выполненный на порошковом дифрактометре Malvern Panalytical Empyrean («PANalytical, Inc», Нидерланды), показал наличие в образце графита, Co, Li₂CO₃, MnO, Cu, Cu₂O и Li(Fe_{0,16}Mn_{1,77})O₄ (фазы указаны в порядке уменьшения содержания).

Схема проведения опытов представлена на рис. 1. Водное выщелачивание «черной массы» проводилось при соотношении Ж : Т от 10 до 200 с целью изучения условий наиболее полного извлечения лития в раствор. По результатам ИСП-АЭС анализа полученного в ходе выщелачивания «черной массы» раствора готовился модель-

¹ Ввиду сложности химического состава образца и низких концентраций некоторых компонентов анализ носит полуколичественный характер.

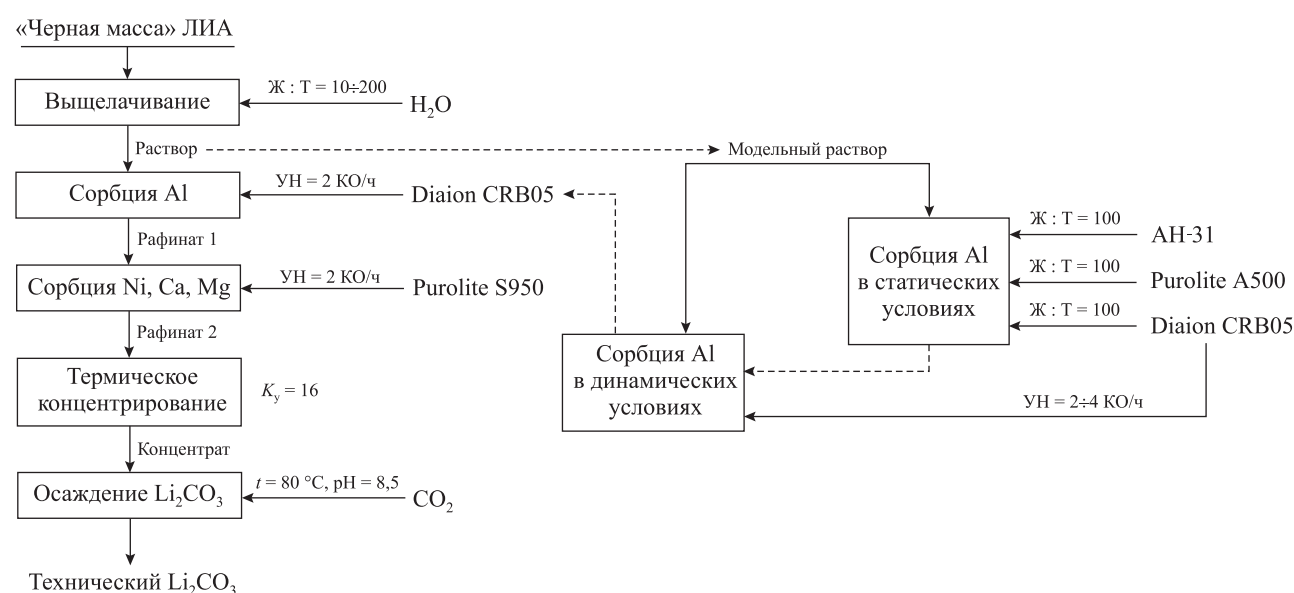


Рис. 1. Схема проведения опытов

Fig. 1. Experiment scheme

ный Li-содержащий раствор для использования в экспериментах по статической сорбции алюминия, главной целью которых был выбор сорбента, обладающего наибольшей емкостью по ионам алюминия. Выбранный сорбент затем использовался в экспериментах по динамической сорбции алюминия на модельном Li-содержащем растворе с целью подбора оптимальной скорости потока (удельной нагрузки — УН) и расчета динамической обменной емкости (ДОО) сорбента по ионам Al. На основании полученных результатов подбирался объем сорбента, необходимый для сорбционной очистки реального раствора выщелачивания «черной массы» от ионов Al при выбранной удельной нагрузке.

Параллельно с сорбцией алюминия проводилась сорбционная очистка рафината сорбции алюминия от некоторых примесных катионов (Ni, Ca, Mg) с использованием катионита Purolite S950. После сорбционной очистки Li-содержащий раствор концентрировался упариванием в 16 раз ($K_y = 16$) до достижения концентрации Li 25 г/дм³. После этого через нагретый до 80 °С концентрированный Li-раствор пропускался углекислый газ до достижения pH = 8,5 с целью осаждения карбоната лития.

Методика проведения водного выщелачивания

Водное выщелачивание «черной массы» проводили в титановых тиглях объемом 100 мл при различном соотношении Ж : Т (10, 50, 100 и 200) в течение 2 ч. Для создания единых условий процесса использовали 5-позиционную мешалку IKA RT5 («IKA-Werke GmbH & Co. KG», Германия).

Для снятия кинетических кривых выщелачивания лития водное выщелачивание «черной массы» выполняли в титановом стакане объемом 600 мл при температурах 25 и 80 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 7 при соотношении Ж : Т = 10, значение которого было выбрано как наиболее оптимальное для последующих экспериментов по сорбции алюминия. Отбор пробы раствора осуществляли каждые 5 мин, и их сразу же фильтровали и анализировали методом ИСП-АЭС на содержание лития.

Растворы, полученные в процессе снятия кинетических кривых, объединяли. Используя данные ИСП-АЭС анализа объединенного раствора, готовили модельные системы, содержащие ионы Al и Li, для исследования сорбции

алюминия в статических и динамических условиях.

Методика проведения сорбции алюминия в статических условиях

Сорбцию алюминия в статических условиях проводили с целью выбора сорбента, обладающего наибольшей емкостью по ионам алюминия. При этом использовали аниониты, представленные в табл. 1. Модельный раствор для сорбции алюминия готовили растворением в 1 дм³ воды 9 г гидроксида лития моногидрата LiOH·H₂O (ТУ 6-09-3763-85) и 1,4 г хлорида алюминия гексагидрата AlCl₃·H₂O (ГОСТ 3759-75). Полученный раствор после фильтрации содержал 154 мг/дм³ лития и 1465 мг/дм³ алюминия.

Модельный раствор объемом 50 см³ с помощью автоматической пипетки Research Plus («Eppendorf», Германия) переносили в колбу объемом 100 см³ и добавляли 1 см³ образца сорбента. Перемешивание осуществляли в течение 24 ч на орбитальном шейкере S-3L.A20 («ELMI Ltd.», Латвия). После завершения эксперимента растворы фильтровали и анализировали на остаточное содержание ионов Al и Li.

Методика проведения сорбции алюминия в динамических условиях

Сорбцию алюминия в динамических условиях проводили на модельном растворе с целью оценки динамической и полной динамической обменной емкости (ДОО) сорбента, а также определения оптимальной скорости потока (удельной нагрузки), обеспечивающей наибольшее извлечение алюминия. В эксперименте использовали сорбент Diaion CRB05 (N-метилглюкамин). Ионообменную колонку ИОК ВЗОР 20/16/200 (ООО «ВЗОР», Россия) наполняли 30 мл анионита CRB05 и модельным раствором. Через колонку с сорбентом перистальтическим насосом Masterflex L/S 7519-06 («Cole-Parmer», США) восходящим потоком пропускали модельный раствор с удельной нагрузкой 2 и 4 колоночных объема (КО) в час (40 и 120 см³/ч соответственно). На выходе из колонки рафинат фракционировали с помощью коллектора фракций C660 («BUCHI Labortechnik AG», Швейцария) по 4 КО (120 см³).

Концентрации ионов Al и Li в исходном растворе и рафинатах определяли методом ИСП-АЭС. По результатам ИСП-АЭС анализа фракций рафинатов строили выходные кривые сорбции, а также рассчитывали динамическую обменную емкость

Таблица 1. **Используемые аниониты для сорбции алюминия в статических условиях**
Table 1. Anion exchangers used for aluminum sorption under static conditions

Наименование	Активная группа	Структура активной группы	Рабочая форма
Purolite A500	Четвертичный амин		OH ⁻
АН-31	Третичный амин, вторичный амин		OH ⁻
Diaion CRB05	N-метилглюкамин		OH ⁻

и полную динамическую обменную емкость сорбента.

Методика сорбционной очистки раствора от водного выщелачивания «черной массы»

Для сорбционной очистки раствора (800 см³), полученного при водном выщелачивании «черной массы» при Ж : Т = 10, от ионов Al использовали свежий сорбент Diaion CRB05. Его объем рассчитывали исходя из полученных значений ДОЕ по ионам алюминия в модельном эксперименте, которое составило 2,47 г/дм³ при удельной нагрузке 2 КО/ч. С учетом концентрации ионов Al (C₀ = = 112,7 мг/дм³) количество сорбента CRB05, необходимое для очистки раствора, полученного в ходе водного выщелачивания «черной массы», по результатам расчета составило 37 мл.

Поскольку в растворе присутствуют ионы Ca, Mg, Fe и Ni, параллельно с удалением ионов Al проводили дополнительную очистку раствора от этих катионов с использованием 37 см³ хелатной смолы Purolite S950 (аминофосфоновая кислота), которую предварительно переводили в Li-форму пропусканием через слой сорбента 2М раствора гидроксида лития со скоростью потока 111 см³/ч

(3 КО/ч) в течение 1 ч восходящим потоком, а затем промывали водой со скоростью 222 см³/ч (6 КО/ч) для вытеснения раствора гидроксида лития из межгранульного пространства.

Объем сорбента Purolite S950 (37 см³) выбран, исходя из скорости потока на очистке 74 см³/ч (2 КО/ч), поскольку очистка от анионов и катионов проводилась одновременно в последовательно соединенных колонках с сорбентами CRB05 и S950. Перед началом сорбции их осушали и заполняли раствором водного выщелачивания «черной массы». Полученный очищенный раствор (рафинат) анализировали методом ИСП-АЭС.

Методика осаждения и анализ карбоната лития

Так как концентрация Li (1,6 г/дм³) в очищенном сорбцией растворе не позволяет провести осаждение карбоната лития в связи с относительно высокой его растворимостью в воде, рафинат концентрировали упариванием в титановом стакане на магнитной мешалке до 50 см³. В ходе процесса наблюдалось осаждение осадка, что, вероятно, связано с взаимодействием гидроксида лития с углекислым газом, содержащимся в воздухе.

После упаривания через нагретый до 80 °С раствор пропускали углекислый газ до достижения $\text{pH} = 8,5$ для более полного осаждения карбоната лития. Полученный осадок отделяли от раствора вакуум-фильтрацией, промывали спиртом и сушили в течение 1 ч при температуре 150 °С.

Для анализа примесного состава использовали метод ИСП-АЭС. Массовую долю основного вещества (карбоната лития) оценивали ацидометрическим титрованием путем растворения его навески, добавления соляной кислоты, нагревания раствора для удаления углекислоты и титрования избытка соляной кислоты раствором гидроксида натрия.

Массовую долю воды определяли с использованием анализатора влажности MX-50 (AND, Япония) при температуре 120 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты водного выщелачивания лития из «черной массы»

По результатам водного выщелачивания (табл. 2) обнаружено, что извлечение лития прямо пропорционально соотношению Ж : Т (рис. 2), при этом максимальная степень его извлечения составила 72,5 %.

Мы предполагаем, что неполное извлечение лития связано с рядом факторов. Так, при увеличении концентрации Li в растворе увеличивается значение pH (табл. 2), что создает условия для растворения оксида алюминия, а затем осаждения гидроксида алюминия, который способен поглощать ионы Li с образованием двойного слоистого гидроксида алюминия—лития [22; 23].

Другая возможная причина связана с гидрофобностью графитовой составляющей «черной массы». Большинство анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов изготавливаются из литированного графита [24], способного обратимо интеркалировать и деинтеркалировать

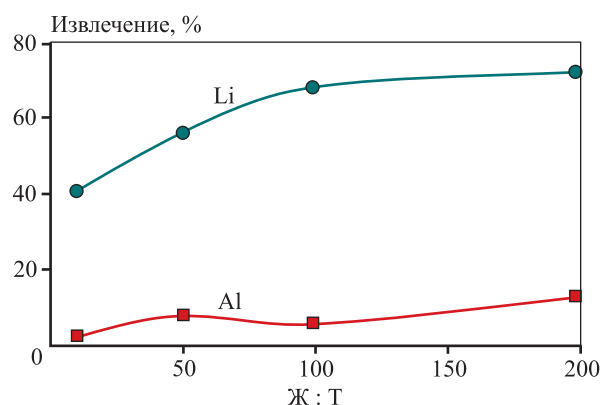


Рис. 2. Зависимость извлечения лития и алюминия от соотношения Ж : Т при водном выщелачивании «черной массы»

Fig. 2. Dependence of lithium and aluminum extraction on the L/S ratio during water leaching of the black mass

ионы Li. В ходе выщелачивания наблюдалась графитовая пленка, которая оставалась на поверхности раствора в течение всего эксперимента. Наиболее очевидным решением данной проблемы является введение в пульпу поверхностно-активных веществ (ПАВ), например лауретсульфата натрия, однако при дальнейшем концентрировании раствора возникают сложности с пенообразованием и фильтрацией осадка, поэтому на данном этапе исследований ПАВ не применялись.

Третья причина неполного извлечения лития может быть связана с сорбционной активностью некоторых шпинелей: в частности, манганаты лития [25; 26] и титанаты лития [27; 28] являются Li-селективными сорбентами, а десорбция лития с их использованием реализуется в кислой среде.

Анализ кинетических кривых (рис. 3) показывает, что переход ионов Li в раствор активно идет в первые 20 мин процесса выщелачивания, а затем замедляется.

Согласно результатам ИСП-АЭС анализа объединенного раствора от выщелачивания «черной

Таблица 2. Результаты водного выщелачивания лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Table 2. Results of water leaching of lithium from the LIB black mass

$\text{pH}_{\text{равн}}$	Ж : Т	Содержание, мг/дм ³		Li/Al	Извлечение, %		Li/Al
		Li	Al		Li	Al	
10,72	198	115,2	22,4	5,14	72,5	13,1	5,54
10,81	98	218,4	20,9	10,45	68,2	6,1	11,26
10,93	50	354,5	57,1	6,21	56,2	8,4	6,69
11,09	10	1301,0	96,6	13,47	41,2	2,8	14,51

Таблица 3. Результаты ИСП-АЭС анализа раствора водного выщелачивания «черной массы» до и после сорбционной очистки

Table 3. The result of ICP-AES analysis of the solution for water leaching of the black mass before and after the sorption purification

Элемент	Содержание, мг/дм ³	
	До очистки	После очистки
Ti	<0,1	<0,1
Ca	13,8	0,5
Mn	<0,1	<0,1
Cu	<0,1	<0,1
Fe	2,6	0,75
Ni	4,0	1,95
Al	112,7	<0,5
Mg	3,0	0,6
Na	148,2	67,05
P	7,7	5,4
K	141,1	127,5
Li	1648,9	1661,4
Co	<0,1	<0,1

массы» (табл. 3) содержание Al в нем составляет более 100 мг/дм³. Кроме того, в растворе присутствуют другие примесные элементы (Ca, Mg, Fe, Ni), способные негативно сказаться на качестве получаемого карбоната лития.

Сорбционному удалению катионов Ca, Mg и ряда других металлов посвящено множество работ [29–31], и выбор сорбента не представляет сложности, поскольку многие хелатные катиониты образуют с катионами 2-валентных металлов более устойчивые комплексы, чем с ионами Li. Как отмечено выше, проблему представляет наличие ионов Al, которые присутствуют в растворе в виде [Al(OH)₄][–], поэтому дальнейшая работа была направлена на поиск подходящего анионита.

Таблица 4. Результаты сорбции алюминия в статических условиях

Table 4. Results of aluminum sorption under static conditions

Сорбент	Объем раствора, см ³	Объем сорбента, см ³	Масса сорбента, г	Концентрация, мг/дм ³		СОЕ, г/дм ³	
				Al	Li	Al	Li
A500	50	1	0,3372	153,6	1469,6	0,04	0
АН-31	50	1	0,2713	111,4	1429,2	2,15	1,80
CRB05	50	1	0,3588	97,2	1475,6	2,86	0

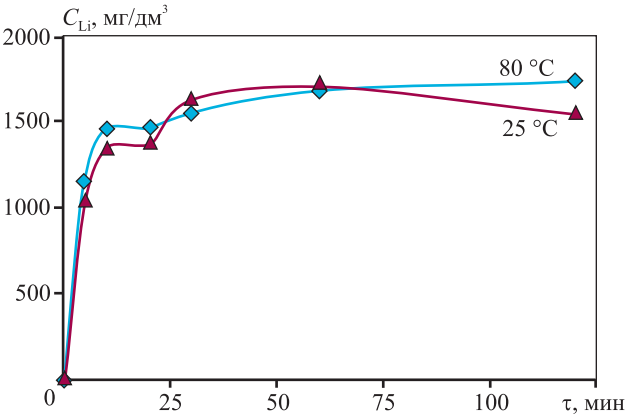


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания ионов лития из «черной массы»

Fig. 3. Kinetic curves representing leaching of lithium ions from the black mass

Результаты сорбции алюминия в статических условиях

Как показывают результаты сорбции в статических условиях, сильноосновные аниониты не способны удалять гидроксоалюминат-ионы, при этом слабоосновные аниониты АН-31 и CRB05 в щелочной среде обладают емкостью от 2 до 3 г/дм³ (табл. 4). По-видимому, механизм сорбции алюминия на этих сорбентах связан с образованием комплекса за счет наличия у них гидроксильных групп, а не за счет ионного обмена, поскольку в щелочной среде аминогруппы не протонированы. Об этом свидетельствуют результаты сорбции алюминия на сильноосновном анионите Purolite A500, который не способен поглощать алюминат-ионы ввиду отсутствия гидроксильных групп.

Поскольку CRB05 обладает большей емкостью по ионам алюминия (2,86 г/дм³), чем АН-31 (2,15 г/дм³), для дальнейших сорбционных экспериментов в динамических условиях он и был выбран.

Результаты сорбции алюминия в динамических условиях

В модельном эксперименте по динамической сорбции алюминия нашей главной задачей было определение динамической и полной динамической обменных емкостей, а также выбор оптимальной скорости потока для очистки реального раствора водного выщелачивания «черной массы» от ионов алюминия. Выходные кривые сорбции алюминия при скорости потока (УН) 2 и 4 КО/ч представлены на рис. 4. Видно, что при удельной нагрузке 2 КО/ч пропуск ионов алюминия наступает позже, что позволяет получать больший объем очищенного от ионов алюминия рафината, чем при УН = 4 КО/ч при одинаковом количестве сорбента.

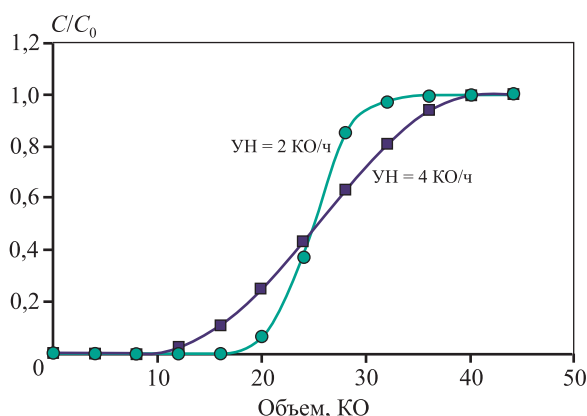


Рис. 4. Выходные кривые сорбции алюминия на сорбенте CRB05

Fig. 4. Elution curves of aluminum sorption on CRB05 sorbent

Результаты ИСП-АЭС анализа рафинатов показали, что динамическая обменная емкость CRB05 при удельной нагрузке 2 КО/ч составила 2,47 г/дм³, что в 2 раза выше, чем при УН = 4 КО/ч (1,23 г/дм³). При этом полная ДОЕ по ионам Al в обоих случаях составила около 3,5 г/дм³. Их концентрация в рафинате до «проскока» не превысила 0,5 мг/дм³ (ниже предела обнаружения ИСП-АЭС).

Результаты сорбционной очистки раствора от водного выщелачивания «черной массы»

По результатам сорбционной очистки Li-содержащего раствора водного выщелачивания «черной массы» при удельной нагрузке 2 КО/ч на ионитах Diaion CRB05 и Purolite S950 удалось полностью

удалить ионы Al и частично — ионы Ca, Mg, Fe и Ni (табл. 3).

Полученный очищенный раствор был использован для получения карбоната лития.

Результаты осаждения карбоната лития

При термическом концентрировании (упаривании) очищенного от примесных элементов раствора водного выщелачивания наблюдалось выпадение белого осадка, рентгенофазовый анализ которого показал, что основным его компонентом является карбонат лития, а в качестве примеси (~2 %) присутствует фаза с кубической сингонией (пространственная группа $R\bar{3}m$), которая по строению схожа с кобальтитом лития [32], однако достоверно идентифицировать ее не удалось.

Результаты определения химического состава осадка представлены в табл. 5.

Доля основного вещества составила 98,2 %. Полученный карбонат лития по содержанию щелочных и щелочно-земельных металлов сопоставим с техническим карбонатом лития, получаемым из естественных источников (Albemarle, США, Rockwood Lithium, США), однако на настоящий момент многие производители не регламентируют

Таблица 5. Результаты химического анализа осадка на основе карбоната лития

Table 5. Results of chemical analysis of the precipitate based on lithium carbonate

Элемент, соединение	Содержание, мас. %	Метод анализа
Li ₂ CO ₃	98,2	Ацидометрия
Ti	0,0170	ИСП-АЭС
Ca	0,0204	ИСП-АЭС
Mn	0,0006	ИСП-АЭС
Cu	Не обн.	ИСП-АЭС
Fe	0,0053	ИСП-АЭС
Ni	Не обн.	ИСП-АЭС
Al	0,0888	ИСП-АЭС
Mg	0,0146	ИСП-АЭС
Na	0,0111	ИСП-АЭС
P	0,0304	ИСП-АЭС
K	0,0105	ИСП-АЭС
Co	Не обн.	ИСП-АЭС
B	0,0052	ИСП-АЭС
S	0,0006	ИСП-АЭС
H ₂ O	0,2	Гравиметрия

ют содержание некоторых элементов, таких как Ti, Co, Cu, Al и Ni, являющихся нетипичными для карбоната лития, получаемого из естественных гидро- и твердоминеральных источников.

Наибольшую долю примесей в карбонате лития занимает алюминий, хотя после сорбционного удаления он в растворе не выявлен, что связано с пределом обнаружения ИСП-АЭС для ионов Al — 0,5 мг/дм³. По всей видимости, раствор содержал некоторое количество ионов алюминия, что привело к загрязнению им карбоната лития в процессе концентрирования раствора при упаривании. В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных условий сорбции и решение еще одной проблемы — относительно низкого извлечения лития при водном выщелачивании (40–70 %).

Заключение

В ходе проведенных исследований по получению карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов был опробован процесс водного выщелачивания лития при различных соотношениях Ж : Т. В ходе работы:

— получены зависимости извлечения лития от соотношения Ж : Т и кинетические кривые выщелачивания;

— исследован процесс сорбционного удаления алюминия из модельного щелочного Li–Al-раствора с использованием некоторых слабоосновных анионитов (CRB05 и АН-31);

— определена емкость анионитов в статических и динамических условиях;

— построены выходные кривые сорбции алюминия для удельной скорости потока 2 и 4 колоночных объема в час;

— проведена сорбционная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы» с использованием слабоосновного анионита Diaion CRB05 и хелатного катионита Purolite S950.

После упаривания очищенного раствора был получен карбонат лития с содержанием основного вещества 98,2 %.

Список литературы/References

1. Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. Оценка современного состояния и перспективы добычи лития и его соединений в России. *Индустриальная экономика*. 2022;1(2):57–68. https://doi.org/10.47576/2712-7559_2022_2_1_57
2. Sarkarov R.A., Belan S.I., Guseinov N.M. Assessment of the current state and prospects for the production of lithium and its compounds in Russia. *Industrial'naya ekonomika*. 2022;1(2):57–68. (In Russ.). https://doi.org/10.47576/2712-7559_2022_2_1_57
3. Mizushima K., Jones P.J., Wiseman J.B., Goodenough J.B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*. 1980;15:783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
4. Thackeray M.M., Johnson P.J., De Picciotto L.A., Bruce P.G., Goodenough J.B. Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄. *Materials Research Bulletin*. 1984;19(2):179–187. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90088-6)
5. Zaghbi K., Simoneau M., Armand M., Gauthier M. Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 1999;81:300–305. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00209-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00209-8)
6. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*. 1997;144(4):1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
7. Shi P., Li T., Zhang R., Shen X., Cheng X. B., Xu R., Huang X. C. Liu H., Zhang Q. Lithiophilic LiC₆ layers on carbon hosts enabling stable Li metal anode in working batteries. *Advanced Materials*. 2019;31(8):1807131. <https://doi.org/10.1002/adma.201807131>
8. Aaltonen M., Peng C., Wilson B.P., Lundström M. Leaching of metals from spent lithium-ion batteries. *Recycling*. 2017;2(4):20. <https://doi.org/10.3390/recycling2040020>
9. Lie J., Liu J.C. Closed-vessel microwave leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) using dual-function leaching agent: Ascorbic acid. *Separation and Purification Technology*. 2021;266:118458. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118458>
10. Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018;136:418–435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
11. De Oliveira Demarco J., Cadore J. S., da Silveira de Oliveira F., Tanabe E. H., Bertuol D. A. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids. *Hydrometallurgy*. 2019;190:105169. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>
12. Esmaeili M., Rastegar S.O., Beigzadeh R., Gu T. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H₂O₂. *Chemosphere*. 2020;254:126670. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126670>

12. Fu Y., He Y., Chen H., Ye C., Lu Q., Li R., Xie W., Wang J. Effective leaching and extraction of valuable metals from electrode material of spent lithium-ion batteries using mixed organic acids leachant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019;79:154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.023>
13. Gao W., Liu C., Cao H., Zheng X., Lin X., Wang H., Zhang Y., Sun Z. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*. 2018;75:477–485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>
14. Urbańska W. Recovery of Co, Li, and Ni from spent Li-ion batteries by the inorganic and/or organic reducer assisted leaching method. *Minerals*. 2020;10(6):555. <https://doi.org/10.3390/min10060555>
15. Nayl A.A., Elkhatab R.A., Badawy S.M., El-Khatteb M.A. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>
16. Ku H., Jung Y., Jo M., Park S., Kim S., Yang D., Rhee K., An E.M. Sohn J., Kwon K. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *Journal of hazardous materials*. 2016;313:138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>
17. Gaye N., Gueye R.S., Ledauphin J., Balde M., Seck M., Wele A., Diaw M. Alkaline leaching of metals from cathodic materials of spent lithium-ion batteries. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 2019;3(2):1–7. <https://doi.org/10.9734/AJACR/2019/v3i230088>
18. Kim D., Quang N. D., Hien T. T., Chinh N. D., Kim C., Kim D. 3D inverse-opal structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode for fast Li-ion storage capabilities. *Electronic Materials Letters*. 2017;13(6):505–511. <https://doi.org/10.1007/s13391-017-7101-x>
19. Wang S.L., Lin C.H., Yan, Y.Y., Wang M.K. Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH. *Applied Clay Science*. 2013;72:191–195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.001>
20. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403. *Журнал физической химии*. 2011;85(11):2137–2141.
Chistyakov A.A., Chirkst D.E., Cheremisina O.V. Sorption of aluminate from alkaline solutions on D-403 anion exchanger. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011;85(11):1995–1999. <https://doi.org/10.1134/s0036024411110069>
21. Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(3):56–64. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64>
- Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;(3):56–64. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64>
22. Рамазанов А.Ш., Свешникова Д.А., Атаев Д.Р. Кинетика сорбции катиона лития свежееосажденным гидроксидом алюминия из природного рассола. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021;21(2):225–234. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3356>
- Ramazanov A.Sh., Sveshnikova D.A., Ataev D.R. Kinetics of lithium cation sorption with freshly precipitated aluminum hydroxide from natural brine. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021;21(2):225–234. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3356>
23. Jiang H., Yang Y., Sun S., Yu J. Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020;98(2):544–555. <https://doi.org/10.1002/cjce.23640>
24. Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*. 2021;36:147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>
25. Wajima T., Munakata K., Uda T. Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent. *Plasma and Fusion Research*. 2012;7:2405021. <https://doi.org/10.1585/pfr.7.2405021>
26. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(9):2054–2058. <https://doi.org/10.1021/ie000911h>
27. Hossain S.M., Ibrahim I., Choo Y., Razmjou A., Naidu G., Tijing L., Kim J., Shon H.K. Preparation of effective lithium-ion sieve from sludge-generated TiO_2 . *Desalination*. 2022;525:115491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115491>
28. Li X., Chen L., Chao Y., Chen W., Luo J., Xiong J., Zhu F., Chu X., Li H., Zhu W. Amorphous TiO_2 — derived large — capacity lithium ion sieve for lithium recovery. *Chemical Engineering & Technology*. 2020;43(9):1784–1791. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900374>
29. Волкова Т.С., Рудских В.В. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(8):1021–1029. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080097>
- Volkova T.S., Rudskikh V.V. Study of the possibility of

- purifying lithium chloride solution to remove impurities by sorption method. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(8):1113–1121.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080093>
30. Kiefer R., Höll W.H. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(21):4570–4576.
<https://doi.org/10.1021/ie010182l>
31. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов. *Журнал прикладной химии*. 2020;93(4): 540–544. <https://doi.org/10.31857/S0044461820040088>
Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Rudskikh V.V., Volkova T.S. Preparation of high-purity lithium carbonate using complexing ion-exchange resins. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020;93:549–553.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220040096>
32. Hertz J.T., Huang Q., McQueen T., Klimczuk T., Bos J.W.G., Viciu L., Cava R.J. Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2 . *Physical Review B*. 2008;77(7):075119.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075119>

Информация об авторах

Сергей Александрович Алейников – аспирант кафедры цветных металлов, Сибирский федеральный университет (СФУ).

<https://orcid.org/0009-0001-7589-7049>

E-mail: saaleynikov@yandex.ru

Наталья Викторовна Белоусова – д.х.н., профессор, зав. кафедрой цветных металлов, СФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

E-mail: netmamba@mail.ru

Information about the authors

Sergey A. Aleynikov – Postgraduate Student of the Department of non-ferrous metals, Siberian Federal University (SibFU).

<https://orcid.org/0009-0001-7589-7049>

E-mail: saaleynikov@yandex.ru

Natalya V. Belousova – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Non-Ferrous Metals, SibFU.

<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

E-mail: netmamba@mail.ru

Вклад авторов

С.А. Алейников – определение цели работы, проведение экспериментов и ИСП-АЭС, РФА анализов, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

Н.В. Белоусова – постановка цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

S.A. Aleynikov – determining the purpose of the work, conducting experiments, ICP-AES, and XRF analyses, writing the article.

N.V. Belousova – determining the purpose of the work and participating in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 10.02.2024 г., доработана 14.03.2024 г., подписана в печать 18.03.2024 г.

The article was submitted 10.02.2024, revised 14.03.2024, accepted for publication 18.03.2024

УДК 546.34 + 666.123.24 + 669.2/.8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56>

Научная статья

Research article



Разработка и решение уравнения кинетики и изотермы адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь

В.В. Ёлшин, А.П. Миронов, А.А. Лисицына**Иркутский национальный исследовательский технический университет**
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

✉ Анастасия Андреевна Лисицына (Gerasimovan19@rambler.ru)

Аннотация: Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь (АУ). Одной из задач работы было выявление функциональной зависимости между загрузкой массы АУ в объеме раствора адсорбционной колонны и кинетикой процесса. Для ее решения предложено модифицированное уравнение кинетики адсорбции (с учетом гетерогенности процесса) в виде включения твердой фазы угольного сорбента в единице объема раствора в качестве третьего промежуточного агента адсорбционного взаимодействия между ионами адсорбата и свободными активными центрами АУ. В результате получены модифицированное уравнение кинетики адсорбции золота на АУ 3-го порядка с учетом твердой фазы загрузки АУ в объеме раствора и его аналитические решения при условиях постоянства содержания золота в исходном растворе и проведения процесса в замкнутом объеме с изменяющейся концентрацией золота в растворе согласно уравнению материального баланса. Установлена взаимосвязь между решениями кинетического уравнения и уравнением изотермы адсорбции. Из решений кинетического уравнения получено модифицированное уравнение изотермы Ленгмюра, позволяющее находить равновесные концентрации золота на АУ и в растворе доопытно при условии проведения процесса в замкнутом объеме и известных начальных значениях содержаний золота в растворе и на АУ, а также при известной загрузке АУ в объеме адсорбера. Обсуждены теоретические зависимости констант скоростей адсорбции и десорбции от температуры, конвективных и диффузионных параметров. Представленная математическая модель кинетики адсорбции справедлива для условий проведения процесса адсорбции золота на АУ из золотоцианистых растворов при времени адсорбции до 2 суток и степени заполнения полной предельной емкости сорбента 40–60 %.

Ключевые слова: золото, кинетика, адсорбция, угольный адсорбент, изотерма адсорбции, цианистый раствор, константа скорости реакции, математическое моделирование.

Благодарности: Авторы благодарят сотрудников лаборатории № 15 АО «Иргиредмет» (г. Иркутск) за предоставленные экспериментальные данные по кинетике адсорбции золота на активированный уголь и за содействие в проведении анализов.

Для цитирования: Ёлшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А. Разработка и решение уравнения кинетики и изотермы адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):45–56.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56>

Development and solution of the kinetics equation and adsorption isotherm for gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon

V.V. Elshin, A.P. Mironov, A.A. Lisitsyna**Irkutsk National Research Technical University**
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

✉ Anastasia A. Lisitsyna (Gerasimovan19@rambler.ru)

Abstract: This paper presents the results of theoretical and experimental studies on the process of gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon (AC). One of the objectives of the study was to identify the functional relationship between the mass loading of AC in the volume of the adsorption column solution and the kinetics of the process. To achieve this, a modified adsorption kinetics equation

(considering the heterogeneity of the process) was proposed, which incorporates the solid phase of the carbon sorbent in the unit volume of solution as a third intermediate agent of adsorption interaction between the adsorbate ions and the free active sites of the AC. As a result, a modified third-order adsorption kinetics equation for gold adsorption on AC was derived, taking into account the solid phase loading of AC in the solution volume, along with its analytical solutions under conditions of constant gold content in the initial solution and the process conducted in a closed volume with varying gold concentrations in the solution according to the material balance equation. The relationship between the solutions of the kinetic equation and the adsorption isotherm equation was established. From the solutions of the kinetic equation, a modified Langmuir isotherm equation was derived, which allows determining the equilibrium concentrations of gold on the AC and in the solution a priori under the condition that the process is conducted in a closed volume, with known initial gold contents in the solution and on the AC, as well as with a known AC loading in the adsorber volume. The theoretical dependencies of the adsorption and desorption rate constants on temperature, convective, and diffusion parameters are discussed. The presented mathematical model of adsorption kinetics is valid under the conditions of gold adsorption on AC from gold cyanide solutions with an adsorption time of up to 2 days and a sorbent capacity utilization degree of 40–60%.

Keywords: gold, kinetics, adsorption, carbon adsorbent, adsorption isotherm, cyanide solution, reaction rate constant, mathematical modeling.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the staff of Laboratory No. 15 of “Irgiredmet” OJSC for providing experimental data on the kinetics of gold adsorption onto activated carbon and for assisting with the analyses.

For citation: Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A. Development and solution of the kinetics equation and adsorption isotherm for gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):45–56.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56>

Введение

Фундаментальной проблемой в области угольно-сорбционной технологии извлечения золота из золотоцианистых растворов является отсутствие общепринятого теоретически обоснованного уравнения кинетики этого процесса, которое может адекватно описывать как динамику, так и статику процесса сорбции с учетом переменных режимных факторов — концентрации металла и массы активированного угля (АУ) в объеме раствора. Из существующих в настоящее время наиболее распространенных и применяемых на практике являются два полуэмпирических уравнения кинетики Флеминга [1–3]. Первое из них в принципе не может быть адекватно процессу сорбции, так как не предполагает существование изотермы, а второе — справедливо только для процесса сорбции с линейной изотермой, что в нашем случае неприемлемо, так как противоречит экспериментальным данным.

В связи с этим необходимо выбрать из ныне существующих наработок в этой области теоретически обоснованное уравнение кинетики адсорбции и при необходимости доработать его до состояния качественного соответствия установленным к настоящему времени закономерностям процесса адсорбции. При этом одним из главных условий должна быть возможность аналитического вывода уравнения изотермы из выбранного уравнения кинетики. Для дальнейшей доработки математической модели до количественного соответствия кинетическим характеристикам процесса адсорбции необходимо провести серию стандартных экспериментальных исследований процесса с получением кинетических кривых для различных

начальных условий по определяющим режимным факторам — начальной концентрации золота в растворе и загрузке угля в объеме адсорбера. По экспериментальным кинетическим кривым и кривой изотермы можно провести идентификацию прогнозной математической модели, конечным результатом которой будут численные значения констант идентификации, соответствующие паспортным характеристикам угольного сорбента.

Таким образом, целью работы являлась попытка решения фундаментальной проблемы в области теории и практики адсорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь — теоретическое обоснование физического смысла предложенного уравнения кинетики и уравнения изотермы процесса адсорбции для создания прогнозной математической модели, способной адекватно на количественном уровне описать динамику процесса адсорбции в рамках разработки производственных технологических схем и оптимизации их работы. Настоящее исследование предваряет собой последующий цикл статей, посвященных проблеме моделирования процессов сорбции благородных металлов на АУ, затрагивающих вопросы внутридиффузионной кинетики, противоточных процессов сорбции из растворов и пульп (CIL- и CIP-процессы).

1. Методика исследований

Для построения изотермы сорбции золота на активированный уголь (NORIT-3515) использовали статический метод постоянных навесок АУ

массой 1,5 г и переменных концентраций золота от 3,2 до 39,8 мг/дм³ в цианистых растворах с концентрацией NaCN 176,0 мг/дм³, pH = 10,8. Температуру растворов на протяжении всего времени экспериментов поддерживали в диапазоне 20–22 °С.

Адсорбер представлял собой круглую емкость из органического стекла с плоским дном и перемешивающим устройством с регулятором числа оборотов мешалки. Соотношение высоты адсорбера к диаметру составляло 2,5 : 1,0, объем раствора для каждого эксперимента — 3 дм³, полное время снятия одного равновесного значения изотермы — 216 ч. Через определенные интервалы времени от начала опыта проводили отбор проб для построения кинетических кривых.

Концентрацию золота в растворах определяли при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра ICE 3300 («Thermo Fisher Scientific», США) в сертифицированном аналитическом центре АО «Иргиредмет» (Свидетельство № 222.0132/RA.RU.311866/2021 об аттестации методики измерений). Среднеквадратичное отклонение воспроизводимости результатов анализа для концентраций золота в растворах 0,01–0,10 мг/дм³ составляло от 0,003 до 0,007 с границей погрешности $\pm 0,006 \div 0,014$ мг/дм³ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Границы погрешности при $P = 0,95$ для диапазона концентраций 0,2–1,0 мг/дм³ составили $\pm 0,04 \div 0,08$ мг/дм³, для 3,0–10,0 мг/дм³ — $\pm 0,2 \div 0,5$ мг/дм³, для 20,0–50,0 мг/дм³ — $\pm 1,0 \div 2,5$ мг/дм³. Результаты экспериментов подвергали статистической обработке, рассчитывая показатели математического ожидания, среднеквадратичного отклонения, доверительного интервала воспроизводимости для каждой точки изотермы и кинетических кривых.

1.1. Теоретические основы кинетики процесса адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь

1.1.1. Теоретическое обоснование выбора уравнения кинетики 3-го порядка

Экспериментальное моделирование кинетики адсорбционного процесса может быть проведено двумя способами. В первом случае адсорбция проводится в условиях постоянства содержания золота в растворе, а во втором — в замкнутом объеме при постоянно меняющейся, согласно материальному балансу, концентрации золота в растворе. Несмотря на то, что механизм адсорбции и

уравнение кинетики, описывающие адсорбционный процесс, остаются неизменными, решения уравнений кинетики в обоих случаях отличаются друг от друга и имеют разное практическое применение. [4; 5] Решение, полученное из уравнения кинетики для адсорбции в замкнутом объеме, с учетом дополнительных условий, связанных с ионным составом раствора и его непрерывным потоком через адсорберы, может быть напрямую использовано в расчетах непрерывного противоточного процесса адсорбции золота на активированный уголь [6–10], осуществляемого в серии последовательно расположенных сорбционных аппаратов.

Общепринятое уравнение кинетики адсорбции золота из цианистых растворов на АУ с учетом обратимости процесса адсорбции и существования предельной емкости адсорбента имеет вид

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y)C_p - K_2C_y, \quad (1)$$

где C_y — содержание золота в нагруженном угле, мг/г; C_p — концентрация золота в растворе, мг/дм³; C_0 — предельная адсорбционная емкость адсорбента, мг/г; K_1 — константа скорости адсорбции, дм³/(мг·ч); K_2 — константа скорости десорбции, ч⁻¹; t — время, ч.

Это классический вид уравнения для обратимой гомогенной химической реакции 2-го порядка, а так как оно описывает гетерогенный процесс адсорбции, то здесь априори принимается, что поскольку масса твердофазного адсорбента в процессе адсорбции постоянна, то она автоматически учитывается в константе скорости адсорбции. Для практического использования решения уравнения кинетики (1), поведение которого в большей степени зависит от загрузки адсорбента, необходимо установить функциональную зависимость скорости адсорбции от содержания массы АУ в растворе. Вопрос учета этого обстоятельства может быть решен исходя из того, что гетерогенный физико-химический процесс адсорбции AuCN_2^- на АУ имеет 3-й порядок взаимодействия в отличие от гомогенной химической реакции 2-го порядка (1).

Отличие этих двух процессов заключается в том, что в химической реакции участвуют два вещества, одинаково равномерно растворенных в жидкости и имеющих одинаковую вероятность парного взаимодействия в любой точке раствора, в то время как в процессе адсорбции растворенные в жидкой фазе ионы адсорбата, в зависимости от своего расположения, имеют разную вероятность

достижения поверхности адсорбента для взаимодействия со свободными активными центрами, содержащимися в мелкодисперсной твердой фазе адсорбента, распределенной в жидкой фазе раствора.

Таким образом, акт парного взаимодействия иона адсорбата с активными центрами адсорбента разбивается на два последовательно происходящих процесса: первый — это транспортировка иона адсорбата в фазе раствора к поверхности твердой фазы адсорбента, второй — взаимодействие некоторого количества ионов из числа достигших поверхности со свободными активными центрами адсорбента, в то время как другая их часть десорбируется обратно в фазу раствора.

На кинетику процесса адсорбции решающим образом влияют такие внутренние режимные параметры, как загрузка определенной массы АУ в единице объема раствора и концентрация золота в растворе. Поскольку адсорбция является массо-статистическим процессом, то она должна подчиняться закону действующих масс. Это означает, что интенсивность любых парных взаимодействий всегда прямо пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих агентов. Если взаимодействие агентов происходит не напрямую, а через промежуточную стадию, которая отсеивает какую-то часть одного из агентов, то интенсивность конечного парного взаимодействия этих агентов будет равна произведению оставшейся концентрации агента, прошедшего через промежуточную стадию, на концентрацию второго агента.

Согласно закону действующих масс произведение $C_p \cdot m/V$ характеризует интенсивность первого акта взаимодействия растворенных ионов AuCN_2^- с поверхностью твердой фазы гранул адсорбента, так как m/V (г/дм³) — это содержание, или загрузка, массы адсорбента (m , г) в единице объема раствора (V , дм³). Этот параметр содержит в себе все физико-химические характеристики адсорбента, включая размер гранул, эффективную поверхность, пористость, ее характер и т.д., которые должны быть отражены в константе скорости K_1 .

Интенсивность второго акта парного взаимодействия ионов AuCN_2^- , достигших поверхности твердой фазы, со свободными активными центрами адсорбента, будет пропорциональна, согласно закону действующих масс, произведению $C_p \cdot m/V$ на содержание свободных активных центров в массе твердой фазы адсорбента $C_0 - C_y$, т.е. $C_p \cdot m/V \cdot (C_0 - C_y)$.

Исходя из вышеизложенных представлений о

процессе адсорбции ионов AuCN_2^- на АУ, записываем дифференциальное уравнение кинетики адсорбции 3-го порядка с учетом гетерогенности и обратимости процесса:

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y) \left(C_p \frac{m}{V} \right) - K_2 C_y, \quad (2)$$

где K_1 — константа скорости адсорбции, (дм³)²/(г·мг·ч).

Это уравнение справедливо только для первых двух стадий адсорбции: конвективного массопереноса и пленочно-приповерхностной диффузии, т.е. примерно до 40–60 %-ного заполнения от полной емкости угля [1–3]. Данная работа ограничена рассмотрением только этих двух наиболее быстрых стадий процесса адсорбции. При этом предполагается, что в начальный промежуток времени, примерно до 2 суток, вклад третьей наиболее медленной и значительно более продолжительной внутридиффузионной стадии незначителен.

1.1.2. Аналитические решения уравнения кинетики и вывод уравнения изотермы

Первое аналитическое решение уравнения кинетики (2) получено при условии, что концентрация золота в растворе постоянна и равна C_{p0} . На практике такие условия могут реализовываться при малой загрузке АУ в большом объеме раствора (в неограниченном пределе).

Частное решение уравнения (2) при условии, что $C_p = \text{const}$, и для начальных условий $C_p = C_{p0}$, $C_y = C_{y0}$ при $t = 0$ будет иметь вид

$$C_y = \frac{K_1 C_0 C_{p0} m/V}{K_1 C_{p0} m/V + K_2} \left(1 - e^{-(K_1 C_{p0} m/V + K_2)t} \right) + C_{y0} e^{-(K_1 C_{p0} m/V + K_2)t}, \quad (3)$$

где C_{y0} — начальное содержание золота в угле, мг/г; C_{p0} — начальная постоянная концентрация золота в цианистом растворе, мг/дм³.

Решение (3) показывает, что при $t \rightarrow \infty$ $e^{-(K_1 C_{p0} m/V + K_2)t} \rightarrow 0$, а следовательно, величина C_y будет стремиться к своему изотермическому значению, определяемому выражением

$$C_y = \frac{C_0 C_{p0} m/V}{C_{p0} m/V + K_2 / K_1}, \quad (4)$$

которое представляет собой модифицированную форму изотермы Ленгмюра с учетом загрузки m/V адсорбента в объеме адсорбера. Учитывая, что $C_{p0} = \text{const}$, время, требуемое для получения равно-

весного значения C_y , может быть достаточно длительным, иногда измеряемое месяцами.

Для решения уравнения кинетики (2) в условиях адсорбции в замкнутом объеме необходимо его дополнить уравнением материального баланса:

$$(C_y - C_{y0})m = (C_{p0} - C_p)V, \quad (5)$$

где m — масса угля, г; V — объем раствора, дм³; C_{p0} — начальная концентрация золота в цианистом растворе, мг/дм³.

Из уравнения (5) находим выражение для текущего значения C_p :

$$C_p = C_{p0} - \frac{m}{V}(C_y - C_{y0}), \quad (6)$$

подставив которое в (2), получим нелинейное дифференциальное уравнение 1-го порядка с правой частью в виде квадратного трехчлена относительно C_y с постоянными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \frac{dC_y}{dt} = & K_1 \left(\frac{m}{V} \right)^2 C_y^2 - \\ & - \left[K_1 C_0 \left(\frac{m}{V} \right)^2 + K_1 C_{p0} \frac{m}{V} + K_1 \left(\frac{m}{V} \right)^2 C_{y0} + K_2 \right] C_y + \\ & + K_1 C_0 C_{p0} \frac{m}{V} + K_1 \left(\frac{m}{V} \right)^2 C_0 C_{y0}. \end{aligned} \quad (7)$$

Известно, что квадратный трехчлен всегда можно представить в виде произведения двух линейных двучленов, если известны его корни, которые можно найти, приравняв нулю правую часть уравнения (7):

$$C_{y1} = 0,5 \left[C_0 + \frac{V}{m} C_{p0} + C_{y0} + \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{V}{m} \right)^2 \right] + \\ + \sqrt{0,25 \left[C_0 + \frac{V}{m} C_{p0} + C_{y0} + \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{V}{m} \right)^2 \right]^2 - \left[\frac{V}{m} C_0 \left(C_{p0} + C_{y0} \frac{m}{V} \right) \right]}, \quad (8)$$

$$C_{y2} = 0,5 \left[C_0 + \frac{V}{m} C_{p0} + C_{y0} + \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{V}{m} \right)^2 \right] - \\ - \sqrt{0,25 \left[C_0 + \frac{V}{m} C_{p0} + C_{y0} + \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{V}{m} \right)^2 \right]^2 - \left[\frac{V}{m} C_0 \left(C_{p0} + C_{y0} \frac{m}{V} \right) \right]}. \quad (9)$$

Зная корни C_{y1} и C_{y2} , уравнение (7) можно записать в виде

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1 \left(\frac{m}{V} \right)^2 (C_y - C_{y1})(C_y - C_{y2}). \quad (10)$$

Это выражение представляет собой уравнение взаимодействия масс с известным реше-

нием [11]. В нашем случае оно выглядит следующим образом:

$$C_y = \frac{c_1 C_{y2} e^{K_1(m/V)^2(C_{y1}-C_{y2})t} - c_2 K_1(m/V)^2 C_{y1}}{c_1 e^{K_1(m/V)^2(C_{y1}-C_{y2})t} - c_2 K_1(m/V)^2}, \quad (11)$$

где c_1 и c_2 — произвольные константы.

Таким образом, (11) фактически является решением двух уравнений: дифференциального уравнения кинетики и уравнения материального баланса, поэтому частное решение при начальных условиях $t = 0$, $C_y = C_{y0}$ и $C_p = C_{p0}$ имеет вид

$$C_y = \frac{C_{y2} \left(\frac{C_{y0} - C_{y1}}{C_{y0} - C_{y2}} \right) \cdot e^{K_1(m/V)^2(C_{y1}-C_{y2})t} - C_{y1}}{\left(\frac{C_{y0} - C_{y1}}{C_{y0} - C_{y2}} \right) \cdot e^{K_1(m/V)^2(C_{y1}-C_{y2})t} - 1}. \quad (12)$$

Анализ решения (12) показывает, что при $t \rightarrow \infty$ величина $C_y = C_{y2}$. Поскольку C_y в каждом конкретном случае при различных значениях C_{p0} , C_{y0} и $t \rightarrow \infty$ будет стремиться к изотермическому значению, которое равно C_{y2} , то корень C_{y2} должен представлять собой изотермическую точку для кривой кинетики, а совокупность этих точек для разных значений C_{p0} — изотермическую кривую. Следовательно, зависимость C_{y2} от конечной равновесной концентрации золота в растворе C_p , значение которой можно получить из уравнения материального баланса, является уравнением изотермы.

Возвращаясь к выражению (9), видим, что C_{y2} зависит от многих параметров, в том числе от начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и его содержания в регенерированном угле (C_{y0}), а также от массы загрузки угля (m/V) в объеме адсорбера. Поскольку уравнение изотермы должно связывать C_{y2} с конечной равновесной концентрацией золота в растворе C_p , то из уравнения материального баланса (5) для заданного значения C_{y2} находим величину C_p .

Выразив C_{p0} и C_{y0} через равновесные значения C_{y2} и C_p и подставив их в выражение (9), после ряда элементарных преобразований получим уравнение, связывающее C_{y2} с C_p и m/V :

$$C_{y2} = \frac{C_0 C_p m/V}{K_2/K_1 + C_p m/V}, \quad (13)$$

где C_{y2} — изотермическое значение содержания золота, мг/г; C_0 — предельная адсорбционная емкость адсорбента, мг/г; C_p — равновесная концентрация золота в растворе, (мг/дм³); m — масса уг-

ля, г; V — объем раствора, дм^3 ; K_1 — константа скорости адсорбции, $(\text{дм}^3)^2/(\text{г} \cdot \text{мг} \cdot \text{ч})$; K_2 — константа скорости десорбции, ч^{-1} .

Следовательно, корень C_{y2} является равновесным изотермическим значением содержания золота на угле для данной равновесной концентрации золота в растворе (C_p), и связаны эти величины уравнением (13), являющимся модифицированным уравнением изотермы Ленгмюра с поправкой на загрузку угля. То есть изотерма Ленгмюра, как и ожидалось, справедлива и для адсорбции в замкнутом объеме. С учетом выражения (9), связывающего напрямую C_{y2} с начальными параметрами C_{p0} , m , V и C_{y0} , отмечаем, что появляется возможность прогнозного определения C_{y2} при заданных начальных условиях, что, в свою очередь, позволяет находить равновесную концентрацию золота в растворе:

$$C_p = \frac{\frac{C_{y2} K_2}{K_1} \frac{V}{m}}{C_0 - C_{y2}}. \quad (13.1)$$

2. Обсуждение результатов исследований

2.1 Идентификация математической модели адсорбции по экспериментальным данным. Расчетные и экспериментальные кривые кинетики и изотермы

Идентификацию коэффициентов модели проводили, используя полученное по экспериментальным изотермическим значениям уравнение изотермы (9). Первое приближение коэффициентов K_{21} и C_0 определялось методом наименьших квадратов по линеаризованному уравнению изотермы. Уточнение коэффициентов или их подгонку осуществляли итерационным методом по критерию суммы квадратов отклонений рассчитанных значений изотермы от экспериментальных.

Идентификация изотермы (9), с учетом того что $K_{21} = K_2/K_1$ является величиной постоянной, позволила найти численные значения констант $K_{21} = 1,753 \text{ г} \cdot \text{мг}/(\text{дм}^3)^2$ и $C_0 = 56,996 \text{ мг/г}$, которые справедливы для широкого диапазона варьирования внутренних режимных параметров кинетики адсорбции: начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и массы загрузки АУ (m) в объеме адсорбера (V): $3,2 < C_{p0} < 39,8 \text{ мг/дм}^3$ и $0,5 < m/V < 50 \text{ г/дм}^3$.

Диапазоны варьирования параметров охватывают весь спектр практически встречающихся ва-

риантов концентраций золота в растворе и загрузки адсорберов по АУ. Величины K_{21} и C_0 для данной марки АУ являются физическими константами, которые нет необходимости определять каждый раз при изменении технологических режимов. В отличие от них идентификационный параметр K_1 зависит от внутренних режимных условий, и для того чтобы решение (12) могло быть использовано для практических расчетов, необходимо найти функциональную зависимость K_1 от C_{p0} и m/V . Только в этом случае выражение (12) становится математической моделью, которая обладает прогностическими свойствами и может быть применима на практике для расчета и оптимизации технологического процесса сорбции золота из золотоцианистых растворов на АУ (рис. 1 и 2).

В процессе идентификации (12) по совокупности экспериментальных кинетических кривых, полученных при различных C_{p0} и m/V , была найдена функциональная зависимость K_1 от этих параметров. Дальнейшие расчетные исследования показали, что константа K_1 зависит не только от внутренних режимных параметров, но и от времени: эта зависимость обратно пропорциональна $\sqrt{t}$. С учетом этой закономерности окончательный

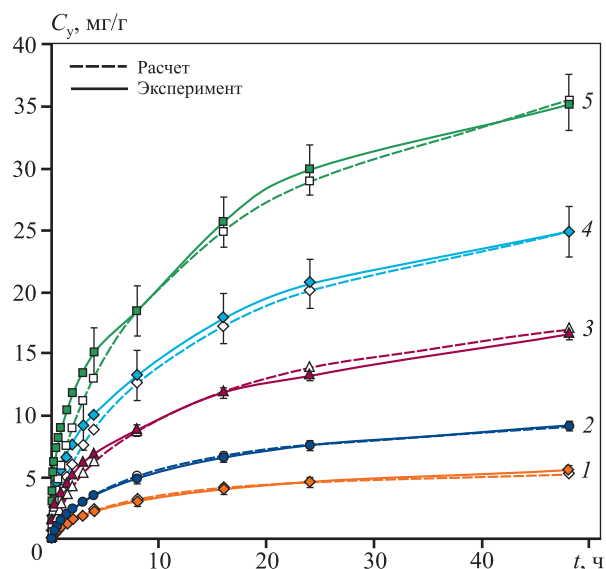


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции AuCN_2^- на активированном угле при различной начальной концентрации золота в растворе и загрузке АУ $m/V = 0,5 \text{ г/дм}^3$ ($m = 1,5 \text{ г}$, $V = 3 \text{ дм}^3$)
1 — $C_{p0} = 3,2$, 2 — 5,9, 3 — 12,7, 4 — 21,6, 5 — 39,8 мг/дм^3

Fig. 1. Kinetic curves of AuCN_2^- adsorption onto activated carbon at different initial gold concentrations in the solution and AC loading $m/V = 0.5 \text{ g/dm}^3$ ($m = 1.5 \text{ g}$, $V = 3 \text{ dm}^3$)
1 — $C_{p0} = 3.2$, 2 — 5.9, 3 — 12.7, 4 — 21.6, 5 — 39.8 mg/dm^3

вид функциональной зависимости K_1 от C_{p0} , m/V и t имеет вид

$$K_1 = \frac{K_{01}}{\sqrt[3]{C_{p0}} \sqrt[3]{m/V} \sqrt[3]{t}}, \quad (14)$$

где $K_{01} = 0,0098$ — константа идентификации скорости адсорбции, не зависящая от внутренних режимных параметров и времени.

Идентификационный параметр K_1 в уравнении (14) является функциональной зависимостью от режимных факторов и времени. Коэффициент K_{01}

входит в K_1 как константа идентификации, полученная по совокупности значений K_1 , в ходе идентификации кинетических кривых при различных значениях C_{p0} и m/V . Зависимость от времени связана не с самим временем, а с изменением условий сорбции в процессе заполнения адсорбируемым металлом зерен сорбента.

2.2 Анализ модифицированного уравнения изотермы на условия предельных переходов к изотермам Генри, Фрейндлиха и предельной адсорбции

Анализ уравнения (13) показывает, что при низких значениях C_p и малых загрузках угля m/V получаем линейную изотерму, поскольку при этом $K_2 \gg K_1 C_p m/V$ и в знаменателе можно пренебречь слагаемым $K_1 C_p m/V$, тогда

$$C_y = \frac{K_1}{K_2} C_0 C_p \frac{m}{V}. \quad (15)$$

Учитывая, что константы скорости адсорбции и десорбции (K_1 и K_2) зависят не только от внутренних, но и от внешних режимных параметров, таких как температура и скорость перемешивания, зависимость их от температуры, согласно уравнению Аррениуса, представим в виде

$$K_1 = K'_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}}, \quad (16)$$

$$K_2 = K'_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}}, \quad (17)$$

где K'_{10} и K'_{20} — предэкспоненциальные идентификационные множители констант скорости адсорбции и десорбции, зависящие от внутренних режимных параметров и от скорости перемешивания; E_1 и E_2 — энергии активации адсорбции и десорбции, ккал/моль; T — температура, К; $R = 9872$ кал/(К·моль) — универсальная молярная газовая постоянная.

Отсюда

$$\Gamma = \frac{K_{10}}{K_{20}} e^{\frac{-(E_1 - E_2)}{RT}} C_0. \quad (18)$$

С учетом данного выражения уравнение (15) будет являться модифицированной формой линейной изотермы Генри, учитывающей загрузку угля в единице объема раствора (m/V), и в окончательном виде оно будет выглядеть следующим образом:

$$C_y = \Gamma C_p \frac{m}{V}. \quad (19)$$

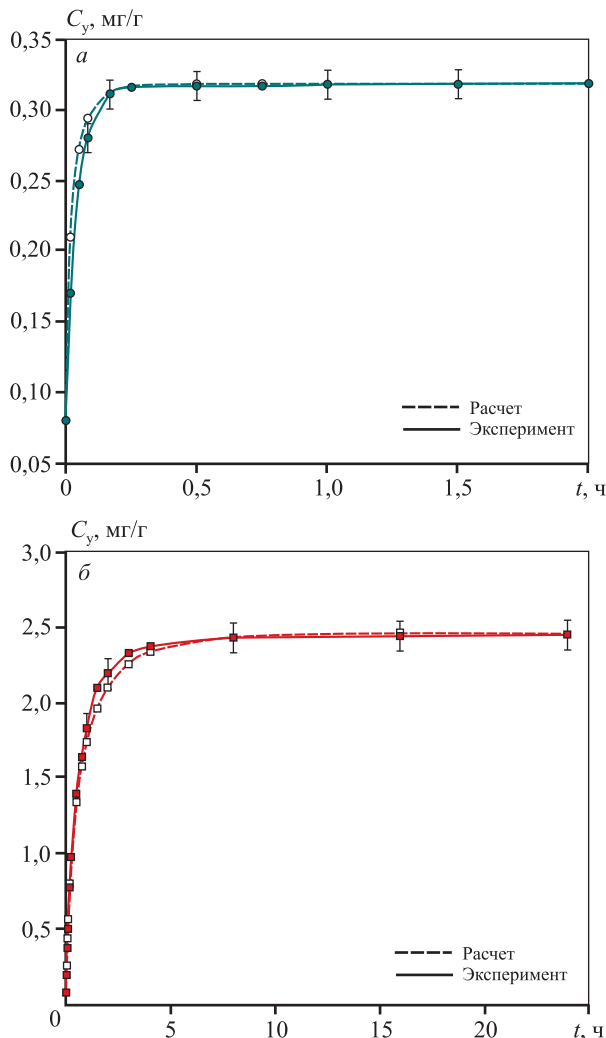


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции AuCN_2^- на АУ при начальной концентрации золота в растворе $C_{p0} = 11,9 \text{ мг/дм}^3$ и загрузке АУ $m/V = 50 \text{ г/дм}^3$ (а) и 5 г/дм^3 (б)

а — $m = 75 \text{ г}$, $V = 1,5 \text{ дм}^3$; б — $m = 7,5 \text{ г}$, $V = 1,5 \text{ дм}^3$

Fig. 2. Kinetic curves of AuCN_2^- adsorption onto activated carbon at the initial gold concentration in solution $C_{p0} = 11.9 \text{ mg/dm}^3$ and AC loading $m/V = 50 \text{ g/dm}^3$ (a) and $m/V = 5 \text{ g/dm}^3$ (b)

а — $m = 75 \text{ g}$, $V = 1.5 \text{ dm}^3$; б — $m = 7.5 \text{ g}$, $V = 1.5 \text{ dm}^3$

При больших значениях C_p и m/V , когда $K_1 C_p m/V \gg K_2$, можно пренебречь K_2 . В этом случае C_y будет стремиться к предельной равновесной емкости адсорбента т.е. $C_y \rightarrow C_0$. При средних значениях произведения $C_p \cdot m/V$ в относительно узком интервале варьирования концентрации золота в растворе и средней загрузке угля изотерму Ленгмюра можно аппроксимировать модифицированной изотермой Фрейндлиха [12]:

$$C_y = K \left(C_p \frac{m}{V} \right)^\alpha, \quad (20)$$

где α — константа идентификации.

Таким образом, если имеются хотя бы одна кинетическая кривая и экспериментальная изотерма адсорбции, полученная в достаточно широких пределах варьирования концентраций золота в растворе и загрузки АУ, то, идентифицируя по этим данным изотерму (13) и решая уравнение кинетики (3) или (12) с использованием констант K_1 , K_2 , C_0 в качестве коэффициентов идентификации, всегда можно добиться необходимой точности в описании этих кривых путем подбора тем или иным способом значений K_1 , K_2 , C_0 .

При графическом изображении полученных модифицированных изотерм (рис. 3) по оси абсцисс должны откладываться значения обобщенного параметра $C_{p0} \cdot m/V$ или $C_p \cdot m/V$. Найденные константы K_1 , K_2 и C_0 могут быть использованы для расчета равновесных значений C_{y2} и C_p , а также концентраций C_y и C_p для различных значений времени в том же диапазоне начальных условий, в

которых были получены экспериментальные кривые, использованные для идентификации.

Такого же результата можно достичь, идентифицируя полученное решение (12) по точкам экспериментальных кривых кинетики адсорбционного процесса с использованием этих параметров. Решение (12), полученное в рамках предложенного уравнения кинетики адсорбционного процесса, протекающего в замкнутом объеме, и его анализ, включающий вывод модифицированного уравнения изотермы Ленгмюра, показывают адекватность теоретического обоснования выбора уравнения кинетики реальному процессу адсорбции золота из цианистых растворов на АУ.

2.3 Теоретическое обоснование функциональных зависимостей констант скоростей адсорбции и десорбции от внешних режимных факторов и коэффициента диффузии

На практике адсорбция протекает по многостадийному механизму с последовательными периодами лимитирования процесса различными стадиями [13–17]. На начальном этапе процесс лимитируется конвективным массопереносом в растворе, при этом скорость процесса целиком определяется скоростью перемешивания раствора. По мере заполнения поверхностного слоя адсорбента целевым компонентом процесс постепенно переходит в следующую стадию, которая в дальнейшем лимитируется скоростью пленочно-поверхностной диффузии. Как утверждают авторы работ [1–3; 18], при достижении 40–60 %-ной степени заполнения адсорбента процесс переходит во внутридиффузионную стадию, которая в (2) не отражена, поэтому данное уравнение и его решение будут справедливы лишь для процесса адсорбции на первых двух стадиях, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Идентификация решения (12), представляющего собой теоретическую кинетическую кривую, полученную по точкам экспериментальных кинетических кривых с использованием трех коэффициентов идентификации K_1 , K_2 и C_0 , дает расчетные кинетические кривые, практически полностью совпадающие с экспериментальными в пределах точности проведенных экспериментов (см. рис. 1 и 2). На графиках кинетики указан доверительный интервал для точек экспериментальных значений, рассчитанный для надежности $P = 0,95$; диапазоны точности для различных концентраций золота

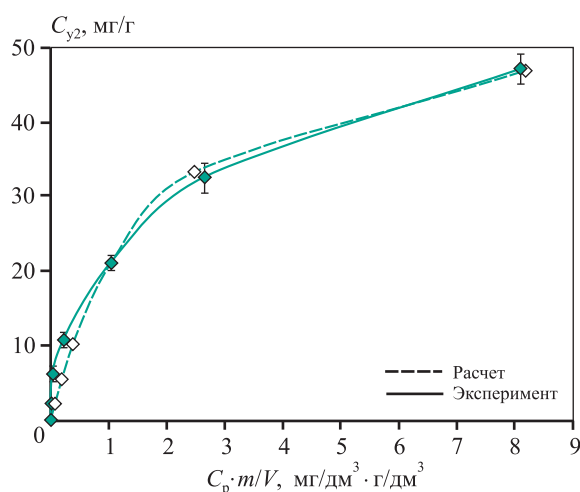


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная по формуле (9) изотермы адсорбции

Fig. 3. Experimental and calculated adsorption isotherm according to formula (9)

в растворе приведены выше в разделе «Методика исследований».

Коэффициенты идентификации имеют ясный физический смысл и могут быть в дальнейшем экспериментально исследованы с целью выявления их функциональной зависимости не только от внутренних режимных параметров, установленных нами, но и от различных внешних условий и внутренних характеристик адсорбента, поскольку они представляют из себя интегральные характеристики. Влияние параметров скорости перемешивания и температуры на значения K_1 , K_2 можно установить исходя из общих теоретических представлений.

Константы скорости адсорбции и десорбции (K_1 , K_2) зависят как от внешних режимных параметров — скорости перемешивания (ϑ) и температуры (T), так и от внутренней характеристики адсорбента — коэффициента диффузии (D). Общую функциональную структуру этих констант в зависимости от внешних условий с учетом температурной зависимости по уравнению Аррениуса [19] и внутренней характеристики — коэффициента диффузии, можно представить следующим образом:

$$K_1 = K_{10} f(\beta, D) e^{\frac{-E_1}{RT}}, \quad (21)$$

$$K_2 = K_{20} f(\beta, D) e^{\frac{-E_2}{RT}}, \quad (22)$$

где K_{10} и K_{20} — параметры идентификации, не зависящие от внешних режимных параметров и коэффициента диффузии, но зависящие от внутренних режимных параметров C_{p0} и m/V ; $f(\beta, D)$ — обобщенный коэффициент массопередачи процесса адсорбции — функция, зависящая от β и D ; β — коэффициент конвективного массопереноса, прямо пропорционально зависящий от скорости перемешивания ϑ в виде $\beta = \alpha\vartheta$; D — обобщенный коэффициент внутрипленочной и приповерхностной диффузии золота в АУ.

Единичный акт массопереноса цианистого комплекса золота из раствора в АУ складывается из двух процессов, протекающих последовательно. Первый — это массоперенос внутри объема раствора от мест с текущей концентрацией C_p к местам с обедненной концентрацией, т.е. непосредственно к адсорбционной поверхности гранул угля. Скорость этого процесса полностью зависит от скорости перемешивания раствора (ϑ) и представляет собой конвективный массоперенос. Второй процесс — это массоперенос внутрипле-

ночный и диффузионный в приповерхностной тонкой оболочке гранул угля, т.е. в макро- и микропорах адсорбента. Приблизительно представить суммарный результат последовательных микропроцессов, протекающих внутри объема раствора и на поверхности гранул угольного адсорбента в ходе массопереноса, можно как массообменный процесс, зависящий от некоторого обобщенного коэффициента массопередачи (K), обратного к полному сопротивлению массопередачи (r). Этот коэффициент зависит как от условий перемешивания раствора, так и от физико-химических характеристик угольного адсорбента.

Известно, что сопротивление массопередачи в последовательно протекающих процессах подчиняется закону аддитивности сопротивлений для массообменных процессов [20]. С учетом этого запишем выражение для полного сопротивления массопередачи (r) в процессе адсорбции. Полагая, что конвективное (r_k) и диффузионное (r_d) сопротивления выражаются формулами обратной зависимости от коэффициентов конвективного (β) и диффузионного (D) процессов массопереноса:

$$r_k = \frac{1}{\beta}, \quad (23)$$

$$r_d = \frac{1}{D}. \quad (24)$$

Полное сопротивление для последовательных процессов массопереноса, согласно закону аддитивности сопротивлений, будет равно

$$r = r_k + r_d = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{D}. \quad (25)$$

Следовательно, выражение для обобщенного коэффициента массопередачи будет иметь вид

$$K = \frac{1}{r} = \frac{\beta D}{\beta + D}. \quad (26)$$

Так как $\beta = \alpha\vartheta$, окончательно можно записать

$$K = \frac{\alpha \vartheta D}{\alpha \vartheta + D}. \quad (27)$$

Искомая функция $f(\beta, D)$ есть обобщенный коэффициент массопередачи, т.е. $K = f(\beta, D)$. С учетом полученных соотношений константы скорости K_1 и K_2 описываются следующими уравнениями:

$$K_1 = K_{10} \frac{\alpha \vartheta D}{\alpha \vartheta + D} e^{\frac{-E_1}{RT}}, \quad (28)$$

$$K_2 = K_{20} \frac{\alpha \vartheta D}{\alpha \vartheta + D} e^{\frac{-E_2}{RT}}. \quad (29)$$

Представленные выражения (28), (29) отражают одну из основных закономерностей адсорбционных процессов, а именно пропорциональную, или линейную, зависимость скорости процесса адсорбции от скорости перемешивания. С ее увеличением (при малых ее значениях) скорость адсорбции возрастает пропорционально, при этом кривая кинетики линейно идет вверх. При средней скорости перемешивания ее увеличение влечет за собой нелинейное изменение скорости процесса адсорбции, что выражается искривлением кривой кинетики и постепенным ее выполаживанием. При повышении больших скоростей перемешивания скорость процесса адсорбции перестает расти, что характеризуется выходом на полку кривой кинетики.

С этим связаны отчасти понятия лимитирующих стадий процесса адсорбции — либо стадия конвективного массопереноса, если скорость адсорбции зависит от скорости перемешивания, либо приповерхностная (внутрипленочная стадия) массопереноса, либо чисто внутридиффузионная стадия [20–22].

Вторым важным обстоятельством, подтверждающим справедливость полученных выражений для констант K_1 и K_2 , является то, что кинетические параметры β и D входят в константы K_1 и K_2 таким образом, что в уравнении изотермы (9) они взаимно сокращаются и не влияют на поведение кривой изотермы, что полностью соответствует теоретическим представлениям об изотермических равновесных состояниях.

Заключение

На основании теоретических представлений о механизме процесса адсорбции AuCN_2^- из цианистых растворов на АУ предложено уравнение кинетики адсорбции 3-го порядка с учетом загрузки массы активированного угля на единицу объема раствора, которое позволило получить адекватные аналитические решения не только для кинетики, но и для изотермы процесса адсорбции. Полученное при этом уравнение изотермы является следствием из решения уравнения кинетики, что дает возможность расчетным путем с использованием полученных формул находить равновесные изотермические значения C_y и C_p для различных начальных параметров C_{y0} , C_{p0} , m и V . Разработанная математическая модель позволяет находить стандартизованные физические константы C_0 и K_{21}

по экспериментальным данным изотермы сорбции для различных видов углей в стандартных условиях.

Представлено теоретическое обоснование для функциональных зависимостей физических констант скоростей адсорбции и десорбции от внешних режимных параметров (температуры и скорости перемешивания), а также внутренней физико-химической характеристики адсорбента (коэффициента диффузии). Полученные результаты могут быть использованы для практических расчетов при оптимизации технологического процесса сорбции золота из цианистых растворов при условии продолжительности контакта угольного адсорбента с цианистым раствором не более 2 суток.

Список литературы/References

1. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. I. The kinetics of absorption from pulps. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984; 84 (2):50–54.
2. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. II. Application of the kinetic model to multistage absorption circuits. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984; 84 (3):70–78.
3. Nicol M. J., Fleming C. A. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984;84(4):85–93.
4. Vegter N.M. The distribution of gold in activated carbon during adsorption from cyanide solutions. *Hydrometallurgy*. 1992; 30(1-3):229–242.
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90086-F](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90086-F)
5. Jinsong X., Rajashekhar M., Twinney J., Ghahreman A. A review on adsorption mechanism of gold cyanide complex onto activation carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022;111:35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.04.014>
6. Buah W. K., Darmey J. and Osei F. Effects of maturity of coconut shells on gold adsorption efficiencies of derived activated carbons. *Ghana Mining Journal*. 2019;19(2): 50–54. <https://doi.org/10.4314/gm.v19i2.7>
7. Khosravi R., Azizi A., Ghaedrahmati R., Gupta V.K., Agarwal S. Adsorption of gold from cyanide leaching solution onto activated carbon originating from coconut shell — Optimization, kinetics and equilibrium studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;54:464–471.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.036>

8. Ефремова С.В., Кабланбеков А.А., Анарбеков К.К., Бунчук Л.В., Сухарников Ю.И., Богданович Н.И., Терликбаева А.Ж., Жарменов А.А. Углеродный сорбент на основе мелочи спецкокса для извлечения золота для извлечения золота. *Химия твердого топлива*. 2019;53(4):18–25.
<https://doi.org/10.1134/S0023117719040066>
Efremova S.V., Kablanbekov A.A., Anarbekov K.K., Bunchuk L.V., Sukharnikov Y.I., Bogdanovich N.I., Terlikbaeva A.Z., Zharmenov A.A. Carbon sorbent based on special fine coke for the extraction of gold. *Solid Fuel Chemistry*. 2019; 53(4):18–25. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1134/S0023117719040066>
9. Ларин А.В. Уравнения материального баланса и их решения в линейной динамике адсорбции. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2022;58(1):3–7.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010132>
Larin A.V. Material balance equations and their solutions in linear adsorption dynamics. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58(1):3–7 (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010132>
10. Ёлшин В.В., Колодин А.А., Овсяков А.Е. Измерение концентрации золота в цианистых растворах. *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2010;5(45):187–194.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15255131>
Elshin V.V., Kolodin A.A., Ovsyukov A.E. Measurement of gold concentration in cyanide solutions. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2010;5(45):187–194. (In Russ.).
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15255131>
11. Kamke E. Differentialgleichungen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1962. 336 p.
12. Adamson A. Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley, 1976. 698 p.
13. Jianping J., Yuexin H., Hui L., Yangyang H., Yongjun P., Xiaotian G., Wei Y. Mineral phase and structure changes during roasting of fine-grained carbonaceous gold ores and their effects on gold leaching efficiency. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019;27(5):1184–1190.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.08.006>
14. Лобанов В.Г., Тимофеев Е.И. Разработка и внедрение современной технологии цианистого выщелачивания золота из гравитационных концентратов. *Металлург*. 2017;(6):75–79.
<https://doi.org/10.1007/s11015-017-0522-9>
Lobanov V.G., Timofeev E.I.. Development and implementation of modern technology of cyanide leaching of gold from gravity concentrates. *Metallurg*. 2017;(6):75–79. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1007/s11015-017-0522-9>
15. Schwaab M., Steffani E., Barbosa-Coutinho E., Severo Júnior J.B.. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*. 2017;173:179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.037>
16. McLaughlin J., Agar G.E. Development and application of a first order rate equation for modelling the dissolution of gold in cyanide solution. *Minerals Engineering*. 1991;4(12):1305–1314.
[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90174-T](https://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90174-T)
17. Войлошников Г.И., Мурашова О.Н., Бывальцев А.В. Математическое моделирование и оптимизация противоточного сорбционного процесса извлечения золота. *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2010; 6(46):183–188.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15486093>
Voiloshnikov G.I., Murashova O.N., Byvaltsev A.V. Mathematical modeling and optimization of the counter-current sorption process of gold extraction. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2010;6(46):183–188. (In Russ.).
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15486093>
18. Chu K.H. Extracting surface diffusion coefficients from batch adsorption measurement data: application of the classic Langmuir kinetics model. *Environmental Technology*. 2017;40(5):543–552.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1397767>
19. Stiller W. Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics: 100 years Arrhenius equation. Leipzig: BSB B.G. Teubner, 1989. 160 p.
20. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Федюкевич В.А., Воробьев-Десятовский Н.В. Влияние пористой структуры активированного угля на кинетику адсорбции цианидного комплекса золота (I). *Журнал Физической химии*. 2014;88(2):1052–1057.
<https://doi.org/10.7868/S0044453714060168>
Ibragimova R.I., Grebennikov S.F., Guryanov V.V., Fedyukevich V.A., Vorobyev-Desyatovsky N.V. Effect of the porous structure of activated carbon on the adsorption kinetics of gold (I) cyanide complex. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014;88(2):1052–1057.
<https://doi.org/10.7868/S0044453714060168>
21. Inglezakis V.J., Fyrrillas M.M., Park J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;367:224–245.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>
22. Тукмаков Д.А. Математическая модель нестационарной сорбции в двухфазной среде, учитывающая пространственную неравномерность распределе-

ния концентрации микрокомпонента в фазе сорбента. *Вестник ТвГУ. Серия Химия*. 2019;38(4):26–35. <https://doi.org/10.26456/vtchem2019.4.3>

Tukmakov D.A. Mathematical model of non-stationary sorption in a two-phase medium taking into account

the spatial inequality of the distribution of the micro-component concentration distribution in the sorbent phase. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Khimiya*. 2019;38(4):26–35. (In Russ.). <https://doi.org/10.26456/vtchem2019.4.3>

Информация об авторах

Виктор Владимирович Ёлшин — д.т.н., профессор кафедры автоматизации и управления, Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ).

<https://orcid.org/0000-0002-0447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Александр Петрович Миронов — к.т.н., доцент, науч. сотрудник кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ. <https://orcid.org/0009-0002-0530-8015>

E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Анастасия Андреевна Лисицына — ассистент кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0009-0008-9781-1593>

E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Information about the authors

Viktor V. Elshin — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department “Automation and Control”, Irkutsk National Research Technical University (INRTU).

<https://orcid.org/0000-0002-0447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Alexander P. Mironov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department “Automation and Control”, INRTU. <https://orcid.org/0009-0002-0530-8015>

E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Anastasia A. Lisitsyna — Assistant Lecturer of the Department “Automation and Control”, INRTU.

<https://orcid.org/0009-0008-9781-1593>

E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Вклад авторов

В.В. Ёлшин — определение концепции исследования, формулирование цели работы, корректировка текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.П. Миронов — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.А. Лисицына — проведение математической обработки экспериментальных данных, оформление статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

V.V. Elshin — conceptualized the study, formulated the research objectives, wrote the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A.P. Mironov — processed the experimental data, contributed to manuscript writing, and participated in the discussion of the results.

A.A. Lisitsyna — performed mathematical processing of the experimental data, contributed to manuscript writing, and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 07.12.2023 г., доработана 23.03.2024 г., подписана в печать 06.05.2024 г.

The article was submitted 07.12.2023, revised 23.03.2024, accepted for publication 06.05.2024

УДК 661.865

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Научная статья

Research article



Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана

В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков, М.С. Боталов, Д.В. Смышляев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Россия, 620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Максим Сергеевич Боталов (ms.botalov@urfu.ru)

Аннотация: Проведены исследования по извлечению редкоземельных элементов (РЗЭ) из техногенных источников – фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана (ПВУ). Установлено, что механоактивация в значительной мере увеличивает степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. Также получены данные по сорбционному выщелачиванию РЗЭ из фосфогипса. Показано, что химическая активация в зависимости от используемого ионита и его формы может в 2 раза увеличить степень выщелачивания по целевым компонентам. Представлены результаты исследования по сорбционному извлечению скандия из растворов подземного выщелачивания урана. Установлено, что сорбция Sc из растворов ПВУ на катионите Purolite S-957 происходит значительно лучше, чем на амфолитах Lewatit TP-260, Purolite S-950, Tulsion CH-93 и ЭКО-10. Однако необходимо отметить и тот факт, что все рассмотренные сорбенты не отличаются высокой селективностью по отношению к ионам Sc. Приведены сравнительные данные по извлечению Sc из растворов ПВУ коммерческим сорбентом ТВЭКС Lewatit VP OC-1026 и ТВЭКС Axion-22, синтезированными по приведенной в работе методике. Определен механизм экстракции скандия из растворов ПВУ с использованием Axion-22 и установлено, что он имеет довольно высокую селективность по отношению к ионам Sc. Представлены результаты исследования по десорбции скандия из насыщенного ТВЭКС. Показано, что наиболее эффективным десорбирующим агентом является водный раствор фтористо-водородной кислоты. Также в работе рассмотрено сорбционное извлечение РЗЭ из растворов ПВУ на катионитах КУ-2, КМ-2П, КФ-11. Выявлено, что лучшими элюентами для десорбции РЗЭ из насыщенного катионита являются растворы хлорида кальция и нитрата аммония. Показано, что значительное концентрирование суммы РЗЭ и очистку от основных примесей (Fe и Al) достаточно эффективно можно осуществить на стадии осаждения РЗЭ из раствора десорбции посредством дробного гидролиза. Представлены данные по разделению La, Nd и Sm путем элюирования из насыщенного импрегната, содержащего в своей структуре фосфорилподанд и Д2ЭГФК. Также отмечено, что для экстракции РЗЭ из растворов различных электролитов значительный интерес представляют ионные жидкости. В качестве примера извлечения РЗЭ из фосфогипса представлена одна из разработанных технологических схем.

Ключевые слова: техногенные месторождения, редкоземельные элементы (РЗЭ), скандий, ионный обмен, твердый экстрагент, экстракция, растворы подземного выщелачивания урана (ПВУ).

Для цитирования: Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смышляев Д.В. Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):57–72. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions

V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, G.M. Bunkov, M.S. Botalov, D.V. Smyshlyaev

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ Maxim S. Botalov (ms.botalov@urfu.ru)

Abstract: The paper investigates the extraction of rare earth elements (REE) from technogenic sources – phosphogypsum and uranium *in situ* leaching (ISL) solutions. We found that mechanical activation significantly increases the degree of REE leaching from phosphogypsum. We also obtained data on sorption leaching of REEs from phosphogypsum. It has been shown that, depending on the ion exchanger used and its form, chemical activation can double the leaching degree of the target components. The paper presents the findings of the study on the sorption recovery of scandium from uranium *in situ* leaching solutions. We determined that Sc sorption from uranium ISL solutions on the Puro-

lite S-957 cation exchanger is much more effective than on Lewatit TP-260, Purolite S-950, Tulsion CH-93 CH-93, and ECO-10 amphotites. However, it should be pointed out that none of the listed sorbents is highly selective towards scandium ions. The paper presents comparative data on Sc extraction from uranium ISL solutions using Lewatit VP OC-1026 and Axion 22 commercial solid extractants synthesized according to the method described in the paper. We determined the mechanism of scandium extraction from uranium ISL solutions using Axion-22 and proved that it shows high selectivity towards scandium ions. Studies on the desorption of scandium from the saturated solid extractant showed that the most effective desorption agent is an aqueous solution of hydrofluoric acid. Additionally, the paper investigates the sorption extraction of REEs from uranium ISL solutions on cation exchangers KU-2, KM-2P, and KF-11. We found that the best eluents for the desorption of REEs from the saturated cation exchanger are solutions of calcium chloride and ammonium nitrate. It has been shown that the concentration of REEs in the solution and the removal of major impurities (Fe and Al) are quite effective when REEs precipitate from the desorption solution by fractional hydrolysis. The paper describes the separation of La, Nd, and Sm by elution from the saturated impregnate containing phosphorylodand and Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in its structure. It should also be noted that ionic liquids can be useful for the extraction of REEs from the solutions of various electrolytes. We presented one of the technological schemes illustrating REE extraction from phosphogypsum.

Keywords: technogenic deposits, rare-earth elements (REE), scandium, ion exchange, solid extractant, extraction, uranium in situ leaching (ISL) solutions.

For citation: Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyaev D.V. Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):57–72.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Введение

За последние несколько десятилетий осуществлен небывалый прорыв в развитии искусственного интеллекта, цифровой экономики, зеленой энергетики и др., что было бы невозможно без редких и рассеянных металлов [1]. Твердые и жидкие отходы, возникающие в результате производственной деятельности предприятий, могут являться ценными источниками редкоземельных элементов (РЗЭ). Такие отходы часто называют техногенными минеральными образованиями (ТМО). Некоторые из них в настоящее время можно смело переквалифицировать в техногенные месторождения (ТМ).

В зависимости от стадии технологического процесса, в результате которого образовалась данное ТМ, все техногенные отходы можно классифицировать следующим образом:

- отвалы процессов обогащения, возникающие при добыче полезных ископаемых;
- отходы металлургической и химической переработки сырья;
- отходы, образующиеся при сжигании органического топлива;
- радиоактивные отходы промышленных, научных и военных предприятий.

Как правило, в исходных рудных материалах редкоземельные металлы (РЗМ) входят в структуру других минеральных образований. Так, согласно исследованиям, проводимым в УрФУ, концентратами скандия были:

- в титаномагнетитовых рудах — диопсид $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, роговая обманка $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,

- в ильменитовых — ильменит FeTiO_3 , пироксен $(\text{Me}_x\text{Me}_y\text{Me}_z)\text{Si}_2\text{O}_6$,

- в бокситах — бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$,

- в урановых песчаниках — метатюамунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а концентратами РЗМ являются:

- в апатитовых рудах — апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$,

- в урановых песчаниках — браннерит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$.

В процессе выделения основного компонента редкоземельные металлы остаются в исходных минеральных формах (диопсид в хвостах мокрой магнитной сепарации (ММС) при обогащении титаномагнетитовых руд), переходят в растворы подземного выщелачивания урана (ПВУ) или растворы гидролизной серной кислоты — отхода производства пигментного диоксида титана из ильменитовых руд, а также при температурной и химической обработках преобразуются в новые минеральные формы — фосфогипс при переработке апатитовых концентратов на фосфорные удобрения, красный шлам — отход производства переработки бокситов на глинозем [2].

Наибольшую трудность для извлечения РЗЭ представляют собой твердые продукты переработки исходного сырья при извлечении целевого компонента. Вопросам извлечения скандия из отходов мокрой магнитной сепарации посвящено большое количество работ [3–7], и в настоящей публикации они не рассматриваются.

Цель работы — на примере извлечения редкозе-

мельных элементов из фосфогипса исследовать основные технологические приемы по увеличению эффективности их извлечения из твердых техногенных отходов.

Материалы и методика исследований

Для исследований использовался фосфогипс, получаемый в качестве отхода на Балаковском заводе минеральных удобрений АО «Апатит» (Россия). Сырьем для его производства является апатитовый концентрат с Кольского полуострова, переработанный по дигидратной схеме. Для испытаний по сорбционному извлечению РЗЭ и Sc из растворов подземного выщелачивания урана использовался возвратный раствор (ВР) скважинного подземного выщелачивания предприятия АО «Далур» (Россия).

Механоактивация образцов фосфогипса осуществлялась в бисерной мельнице периодического действия, состоящей из лабораторного диссольвера DISPERMAT LC75, оснащенного размольной системой APS 500 («VMA-GETZMANN GMBH», Германия). Проводилось «мокрое» активирование фосфогипса в размольной камере объемом 0,5 дм³ с внутренним покрытием из ZrO₂. Используемый для размол бисер был также из ZrO₂.

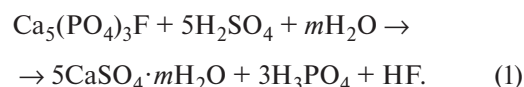
Исследования по сорбционному выщелачиванию проводились в стеклянных химических стаканах объемом 150 мл. Заранее приготовленная в необходимом соотношении смесь кислоты и фосфогипса помещалась в стакан, куда затем добавлялась ионообменная смола. Процесс сорбционного выщелачивания осуществлялся при интенсивном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки.

Испытания по сорбционному извлечению РЗЭ и Sc из растворов ПВУ проводились в лабораторных сорбционных колонках объемом 50 мл, заполненных исследуемой смолой.

Анализ всех водных проб осуществлялся на масс-спектрометре ICP-MS NexION 350x («Perkin Elmer», США). Качественный рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Xpert PRO MRD («Malvern Panalytical B.V.», Нидерланды), а их ИК-спектры были получены на спектрометре Vertex-70 («Bruker Corporation», США).

Результаты и их обсуждение

Фосфогипс образуется при переработке апатитовых концентратов на фосфорные удобрения по реакции



В зависимости от условий проведения процесса и присутствующих в фосфатном сырье примесей сульфат кальция может быть получен в одной из трех форм: дигидратной CaSO₄·2H₂O (ФДГ), полугидратной CaSO₄·0,5H₂O (ФПГ) или ангидритной CaSO₄ [8]. В дигидратном продукте около 50 % РЗЭ из раствора кристаллизуются в твердой фазе. В полугидратном режиме количество сокристаллизованных РЗЭ возрастает до 70–85 % [9; 10]. Среднее содержание РЗЭ в полученном сульфате кальция, как правило, находится в диапазоне от 0,2 до 0,6 %.

В зависимости от способа реализации реакции (1) РЗЭ могут присутствовать в виде самостоятельной фазы ортофосфатов, обогащая фазу целестина, либо входить в состав кристаллической фазы сульфата кальция, изоморфно замещая Са [11; 12].

Ясно, что извлечь РЗЭ из фосфогипса, когда происходит их включение в структуру кристалла гипса или целестина, достаточно сложно. Для этого необходимо полностью растворить образовавшуюся фазу фосфогипса или провести операцию перекристаллизации минералов, в составе которых находятся редкоземельные элементы. Этот процесс очень дорог и малоэффективен. При использовании методов механической и химической активации можно значительно увеличить эффективность извлечения РЗЭ из подобных техногенных объектов.

Механоактивация увеличивает степень извлечения РЗЭ из минералов, в которых редкоземельные элементы находятся в составе кристаллической решетки, что связано с возрастанием ее дефектности и увеличением удельной поверхности. Поэтому этот процесс использован при разработке технологии извлечения скандия из хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) [13] и РЗЭ из красных шламов [14]. Влияние механоактивации на показатели извлечения РЗЭ из фосфогипса иллюстрирует рис. 1. Также она значительно увеличивает степень аморфизации фосфогипса (рис. 2), что сопровождается накоплением остаточных напряжений III рода: нарушается периодичность в расположении атомов в кристалле. Гипс при этом сохраняет свою кристаллическую структуру.

Сорбционное выщелачивание как разновидность химической активации имеет огромный интерес в научном сообществе. В таком процессе

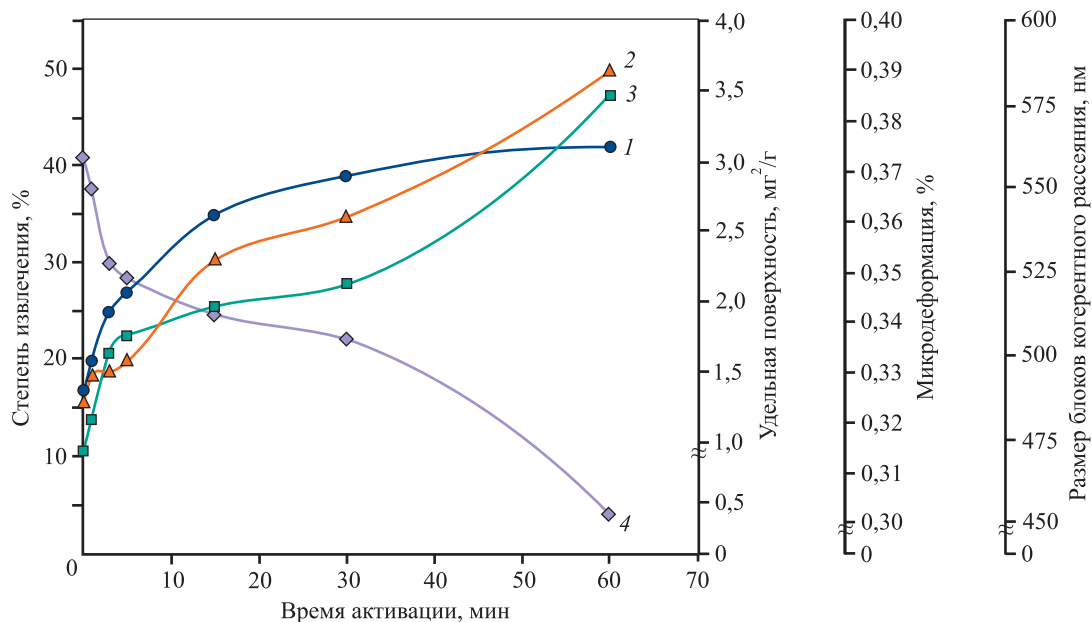


Рис. 1. Влияние механоактивации на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса серной кислотой с концентрацией 10 г/дм³ (1), удельную поверхность (2), микродеформацию (3) и размер блоков когерентного рассеяния (4)

Fig. 1. Impact of mechanical activation on the degree of REE extraction from phosphogypsum with sul-furic acid with a concentration of 10 g/dm³ (1), as well as on the specific surface area (2), micro-deformations (3) and the size of coherent scattering blocks (4)

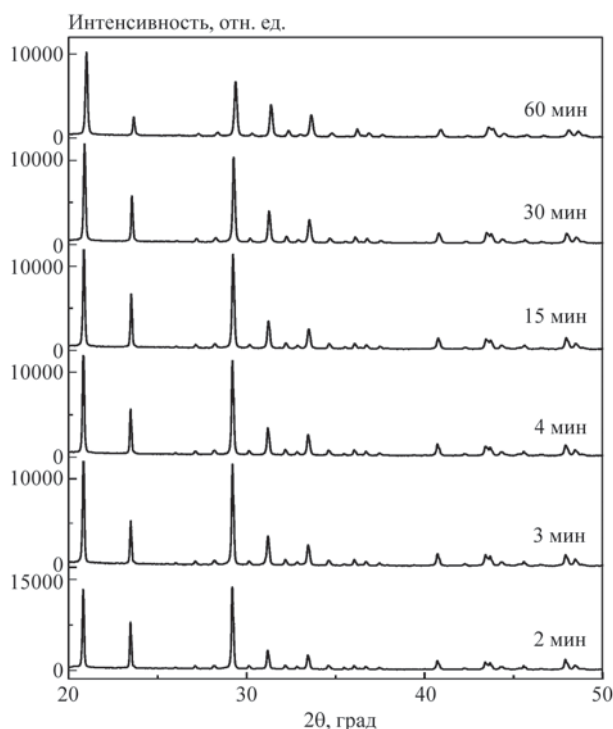
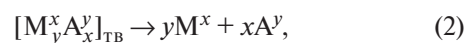


Рис. 2. Дифрактограммы активированного фосфогипса при различном времени механоактивации

Fig. 2. Diffraction patterns of activated phosphogypsum at different times of mechanical activation

рост степени извлечения РЗЭ связан со смещением равновесия реакции в сторону продуктов за счет их сорбции ионитом по реакциям



где М — катион металла; А — анион; х и у — валентности катиона и аниона соответственно; $R_y Y^y$ — ионообменная смола.

Так, при использовании катионита в водородной форме происходят два процесса:

1) сдвиг равновесия из-за сорбции:



где RH — ионообменная смола в водородной форме;

2) образование эквивалентного количества кислоты, участвующей в реакции выщелачивания:



Результаты, подтверждающие высокую эффективность сорбционного выщелачивания РЗЭ и Sc

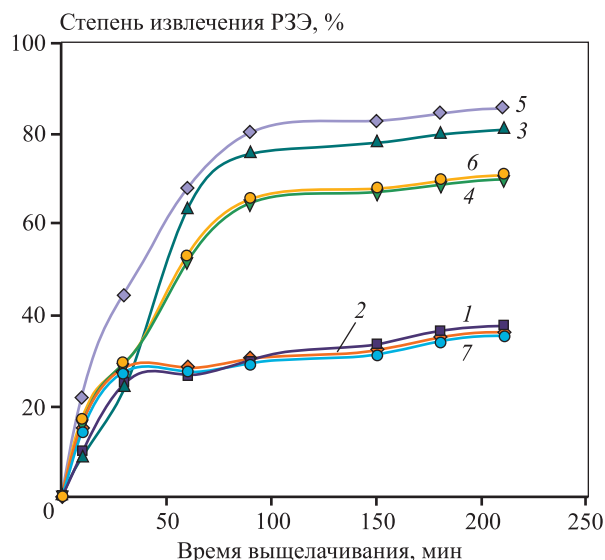


Рис. 3. Влияние химической активации (сорбционное выщелачивание) на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса

1 – без ионита, 2 – S-150 Na⁺, 3 – SGC-650 Ca²⁺, 4 – SGC-650 H⁺, 5 – S-150 Ca²⁺, 6 – S-150 H⁺, 7 – SGC-650 Na⁺

Fig. 3. Impact of chemical activation (sorption leaching) on the degree of REE extraction from phosphogypsum

1 – without an ion exchanger, 2 – S-150 Na⁺, 3 – SGC-650 Ca²⁺, 4 – SGC-650 H⁺, 5 – S-150 Ca²⁺, 6 – S-150 H⁺, 7 – SGC-650 Na⁺

из красных шламов и фосфогипса, представлены на рис. 3 и в научных работах [14; 15]. В исследованиях использованы макропористый сульфокатионит Purolite S-150 и гелевый сульфокатионит Purolite SGC-650. Из данных рис. 3 видно, что наличие ионита в пульпе, а также его солевая форма оказывают значительное влияние на извлечение РЗЭ из фосфогипса.

Селективное извлечение целевого компонента с последующим его концентрированием из растворов сложного состава является непростой и важной задачей при разработке любой технологии. Для ее выполнения используются ионообменные материалы различного строения, селективные к тому или иному элементу. В качестве примера разработки такой технологии в настоящей работе приведены сведения о сорбционном извлечении скандия из растворов подземного выщелачивания урана следующего состава, мг/л:

Fe.....	1449	Mo	1,2
Na.....	1588	Y	5,3
Al.....	2218	Ti	2,3
Ca	444	Th	1,8
РЗМ.....	33,4	U.....	0,5
Sc.....	0,81		

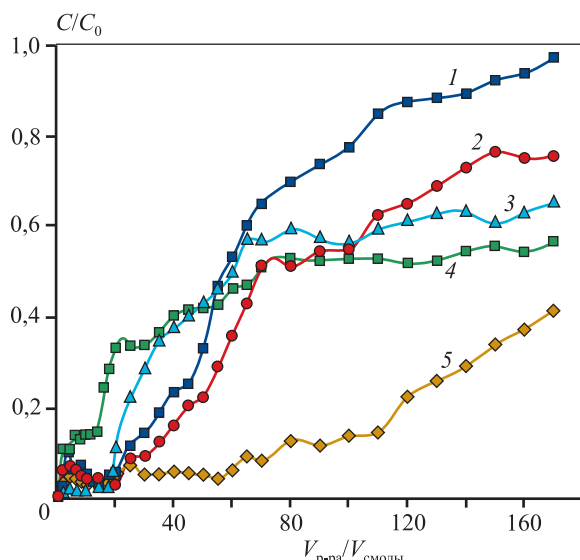


Рис. 4. Выходные кривые сорбции скандия из раствора ПВУ на коммерческих ионитах

1 – TP-260, 2 – CH-93, 3 – S-950, 4 – ЭКО-10, 5 – S-957

C/C_0 – отношение концентрации на выходе из колонны к исходной, или степень насыщения сорбента;

$V_{p-ра}/V_{смола}$ – отношение пропущенного объема раствора к объему сорбента, или количество удельных объемов колонны

Fig. 4. Elution curves of scandium sorption from uranium ISL solutions on commercial ion exchangers

1 – TP-260, 2 – CH-93, 3 – S-950, 4 – ECO-10, 5 – S-957

C/C_0 – the ratio of the concentration at the column outlet to the initial concentration or sorbent saturation degree;

$V_{solution}/V_{resin}$ – the ratio of circulating solution volume to the sorbent volume or number of column specific volumes

На рис. 4 приведены выходные кривые сорбции скандия из растворов ПВУ на ряде коммерческих фосфорсодержащих ионитах, структура которых представлена в табл. 1. Из построенных зависимостей видно, что сорбция скандия на катионите S-957 протекает значительно эффективнее, чем на исследуемых амфолитах.

При сорбции ионов элементов из таких сложных объектов, какими являются растворы подземного выщелачивания урана, важно понимать поведение не только основного компонента (в нашем случае скандия), но и всех остальных. На рис. 5 и в табл. 2 приведены данные по сорбции и десорбции ионов элементов, присутствующих в растворах ПВУ, на одном из использованных в работе сорбентов – Tulsion CH-93.

В последнее время для извлечения элементов из сложных по своему составу растворов активно стали применять твердые экстрагенты (ТВЭК), сочетающие в себе экстракционную способность того либо иного органического соединения с техникой использования сорбционных процессов. Наибольший интерес для извлечения скандия из

Таблица 1. Характеристика использованных в работе ионитов

Table 1. Characteristics of ion exchangers used in the research

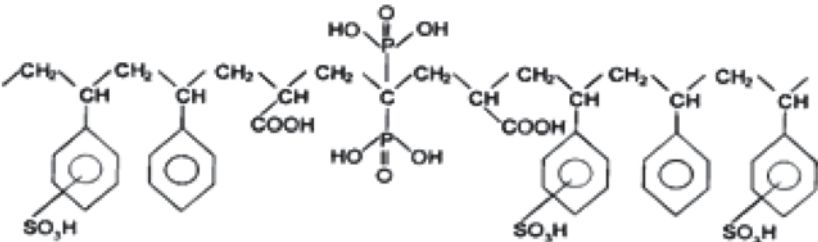
Марка ионита	Функциональная группа	Емкость, мг-экв/л
Purolite S-950	$\cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots$	2,3
Lewatit TP-260		2
Tulsion CH-93	CH_2 $\mid$ $\cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots$	1,9
ЭКО-10	$\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OH})_2$	—
Purolite S-957		3,1

Таблица 2. Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) ионита Tulsion CH-93 по элементам и степень их десорбции раствором Na_2CO_3 (180 г/дм³) в динамическом режиме

Table 2. Total dynamic exchange capacity (TDEC) of the Tulsion CH-93 ion exchanger by elements and the degree of their desorption by Na_2CO_3 solution (180 g/dm³) in the dynamic mode

Показатель	Sc	Al	Fe	Ti	Th	U
ПДОЕ, мг/г ионита	0,3	7,4	3,2	1,4	0,6	0,4
Степень десорбции, %	94,15	21,25	28,1	18,7	98,85	64,1

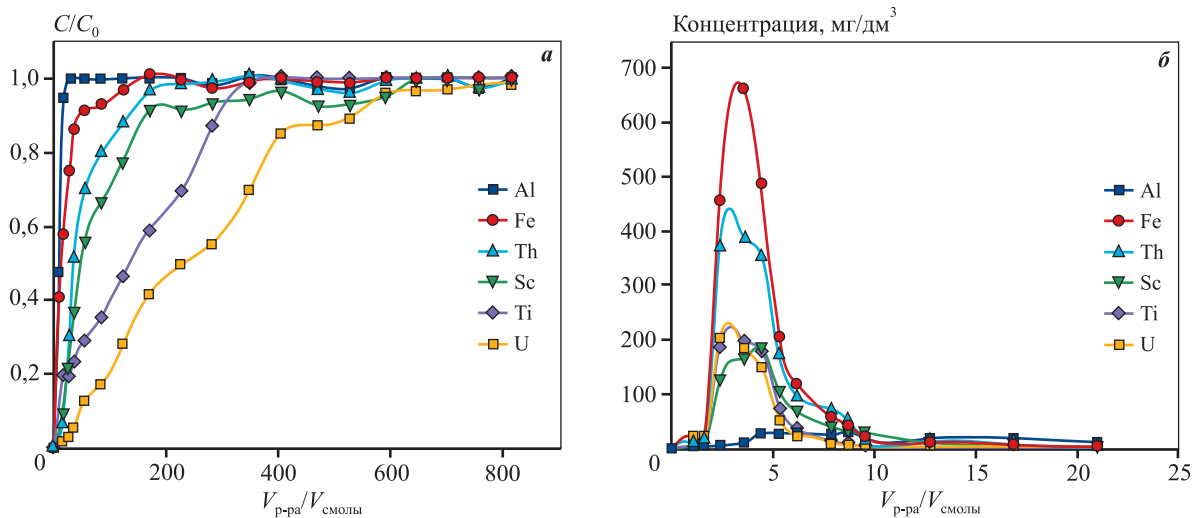


Рис. 5. Выходные кривые сорбции из растворов ПВУ амфолитом Tulsion CH-93 (а) и десорбции элементов из фазы насыщенного ионита раствором Na_2CO_3 с концентрацией 180 г/дм³ (б)

Fig. 5. Elution curves of sorption from uranium ISL solutions on Tulsion CH-93 ampholyte (a) and de-sorption of elements from the phase of the ion exchanger saturated with Na_2CO_3 solution with the concentration of 180 g/dm³ (b)

растворов различных электролитов представляют ТВЭКС, являющиеся комплексобразующими сорбентами [16].

В табл. 3 представлены сорбционные характеристики некоторых коммерчески доступных ТВЭКС, полученные при извлечении скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана. Из полученных данных видно, что наибольшей емкостью обладает ТВЭКС на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) — Lewatit VP OC-1026.

Данные о поведении скандия и находящихся в растворе ионов других элементов приведены на рис. 6, а полная обменная емкость (ПОЕ) — ниже, мг/г:

Sc	3,94	Ti	2,3
Na	0,6	Fe	17,4
Al	0,7	Th	0,05
Ca	0,22	U	0,3

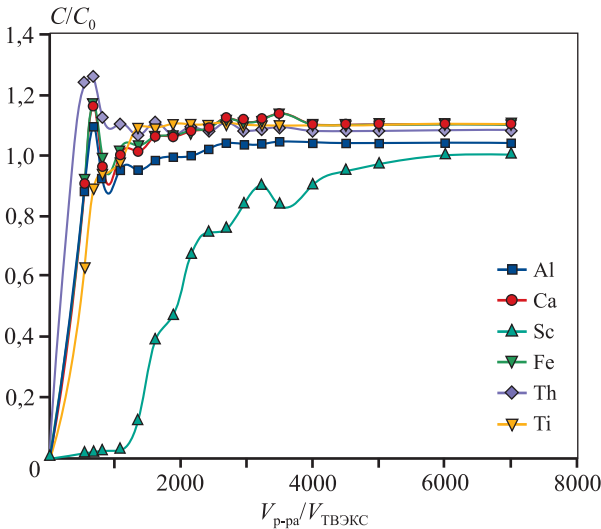


Рис. 6. Выходные кривые сорбции ионов элементов на ТВЭКС марки VP OC-1026 из растворов ПВУ

Fig. 6. Elution curves of sorption of element ions by the SIR, VP OC-1026 grade, from uranium ISL solutions

Видно, что скандий эффективно сорбируется на этом ТВЭКС марки VP OC-1026, причем при длительном пропускании раствора через сорбент происходит вытеснение тория. Кроме скандия хорошо сорбируется железо, а также в заметных количествах титан.

Несмотря на хорошие свойства сорбента VP OC-1026, он не лишен недостатков. В первую очередь это связано с малым размером его гранул и неудовлетворительной кинетикой сорбции скандия. Поэтому для селективного извлечения скандия из растворов ПВУ был синтезирован новый твердый экстрагент, в котором в качестве активного функционального компонента выступала смесь из Д2ЭГФК, трибутилфосфата (ТБФ) и триоктилфосфиноксида (ТОФО) [17]. Синтез ТВЭКС Axion вели с использованием реагентов следующего состава, мас. %:

Д2ЭГФК.....	8,74—9,93
Три-н-октилфосфиноксид	1,10—2,18
Трибутилфосфат.....	0,22—0,44
Пероксид бензоила.....	0,22—0,25
Изододекан.....	4,41—5,46
0,7 %-ный раствор крахмала в воде	72,48—73,26
Стирол	8,03—8,48
Дивинилбензол.....	2,12—2,68

На рис. 7 приведены результаты сорбции ионов РЗМ из раствора ПВУ на ТВЭКС Axion, а на рис. 8 — сравнительные данные по извлечению скандия из растворов ПВУ коммерческим ТВЭКС марки VP OC-1026 и синтезированными экстрагентами по приведенной методике. Увеличение скорости сорбции и динамической обменной емкости этих ТВЭКС связано с условиями процесса синтеза, в ходе которого образуются открытые макропоры из-за использования изододекана или керосина, обладающих расслаивающими свойствами для мономер-полимерной смеси. При

Таблица 3. Статическая обменная емкость ТВЭКС по скандию при его сорбции из раствора ПВУ

Table 3. Static exchange capacity of solid extractants for scandium during its sorption from the uranium ISL solution

ТВЭКС	Активный компонент (экстрагент)	Емкость, мг _{Sc} /г
ТР-923	Смесь триалкилфосфиноксидов	2,94
VP OC-1026	Д2ЭГФК	4,05
ТР-272	Бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота	2,44
ТР-ТБФ	Трибутилфосфат	2,22

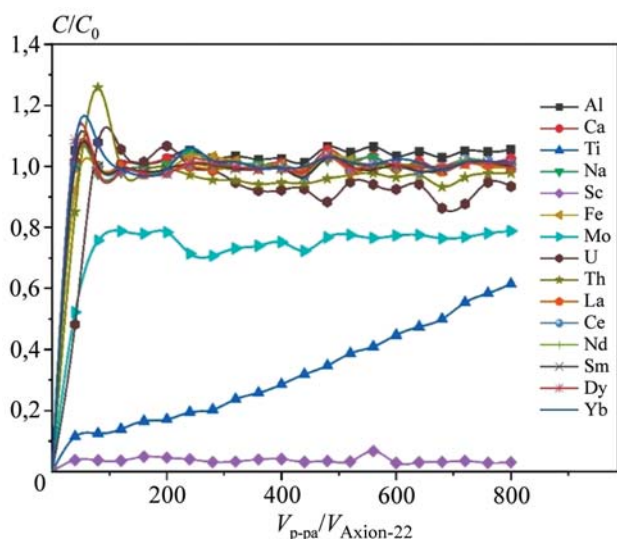
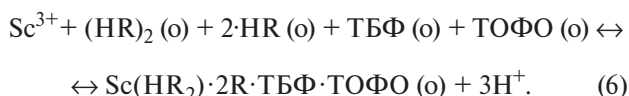


Рис. 7. Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из растворов ПВУ на ТВЭКС Axion-22

Fig. 7. Elution curves of Sc and related elements sorption from the uranium ISL solutions by Axion-22 solid extractants

проведении полимеризации появляется определенное внутрипоровое пространство, а компоненты три-н-октилфосфиноксид и трибутилфосфат служат в качестве интермедиатов, увеличивающих скорость взаимодействия Д2ЭГФК со скандием.

Экстракция скандия с использованием ТВЭКС Axion проходит по следующей реакции:



Как видно из рис. 9, в ИК-спектре ТВЭКС Axion-22 в форме Sc^{3+} полоса в области $\nu = 1232 \text{ см}^{-1}$, отвечающая за валентные и деформационные колебания групп $\text{P}=\text{O}$, сужается, появляются полосы поглощения около $\nu = 1200 \text{ см}^{-1}$ [18], относящиеся к растягивающим колебаниям группы $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sc}$. Такие изменения в спектрах говорят о формировании сильных координационных связей между ионами скандия и функциональными группами твердого экстрагента. В области $\nu = 1150 \text{ см}^{-1}$ наблюдается снижение интенсивности валентных колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{H}$, что указывает на участие в реакции сорбции катионообменных группировок [19].

Чтобы определить количество молекул Д2ЭГФК, участвующих в реакции обмена, был построен график экспериментальной зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации Д2ЭГФК в логарифмических координатах (рис. 10). Значение угла наклона данной линейной

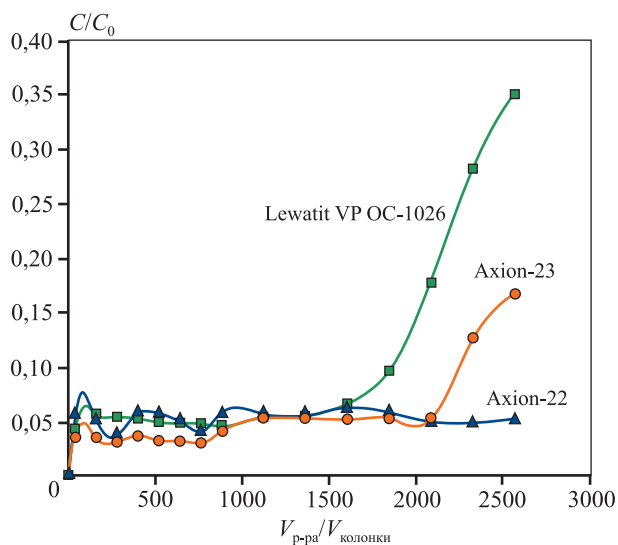


Рис. 8. Выходные кривые сорбции скандия из растворов ПВУ на ТВЭКС Lewatit VP OC-1026, Axion-22 и Axion-23

Fig. 8. Elution curves of scandium sorption from the uranium ISL solutions by Lewatit VP OC-1026, Axion-22 and Axion-23 SIR

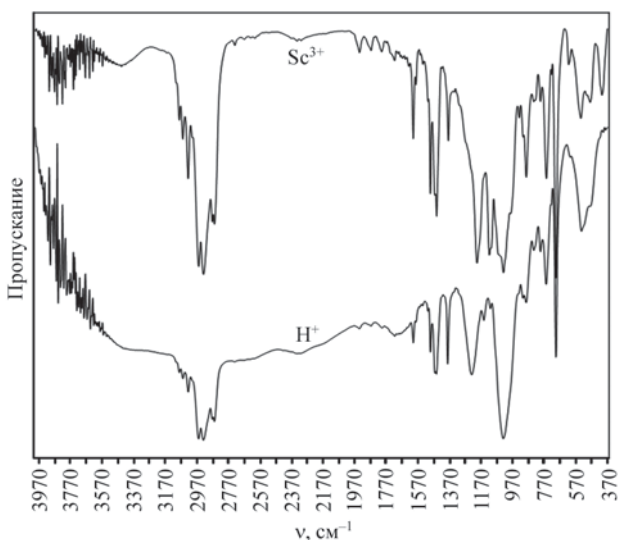


Рис. 9. ИК-спектры ТВЭКС Axion-22 в H^+ -форме и Sc^{3+} -форме

Fig. 9. IR-spectra of Axion-22 in H^+ and Sc^{3+} form

зависимости указывает на количество молекул Д2ЭГФК. Коэффициенты активности для участвующих в экстракции соединений считали постоянными [20]. Из приведенных данных следует, что при извлечении скандия из серно-кислых водных растворов на твердом экстрагенте Axion-22 угол наклона равен 3.

На основании анализа ИК-спектра и зависимости $\lg D_{\text{Sc}} = f(\lg C_{\text{Д2ЭГФК}})$ (см. рис. 9 и 10) следует

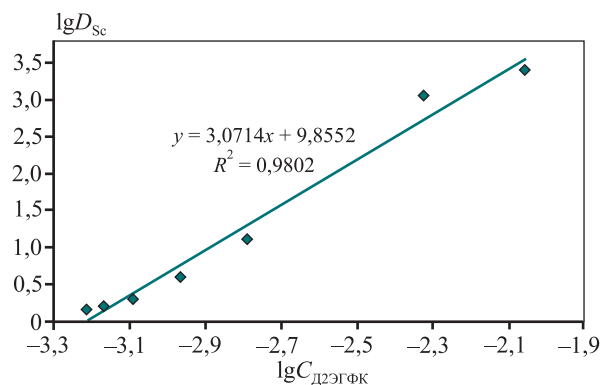


Рис. 10. Зависимость $\lg D_{Sc}$ от концентрации ДЭГФК при сорбции скандия с использованием ТВЭКС Axion-22

Fig. 10. Dependence of $\lg D_{Sc}$ on DEHPA concentration during scandium sorption with the use of Axion-22 solid extractants

вывод о том, что селективность извлечения скандия достигается за счет реализации донорно-акцепторных связей с образованием комплексного соединения в фазе ТВЭКС (рис. 11).

Наряду со скандием растворы ПВУ содержат значительное количество редкоземельных элементов, суммарное содержание которых сопоставимо с концентрацией основного извлекаемого элемента — урана. Состав растворов ПВУ, используемый в исследованиях, приведенных в настоящем сообщении, был следующим, мг/дм³:

La.....	3,6	Tm	0,06
Ce	8,1	Yb	0,55
Pr.....	1,61	Lu	0,07
Nd.....	7,0	Y	5,65
Sm.....	1,55	Sc.....	0,75
Eu	0,38	Th	15,5
Gd.....	1,15	Fe.....	1150
Tb	0,29	Al.....	1453
Dy.....	1,08	Ca	425
Ho.....	0,31	Mg	370
Er.....	0,55	U.....	0,04

Обращает на себя внимание аномально высокое содержание в растворе тяжелой группы РЗЭ.

Для извлечения и концентрирования РЗЭ из растворов ПВУ использованы иониты различных класса и строения: катиониты, аминокарбоксильные и аминокислотно-фосфорно-кислые амфолиты [21; 22]. В настоящей работе рассматриваются данные по сорбции РЗЭ из растворов ПВУ катионитами.

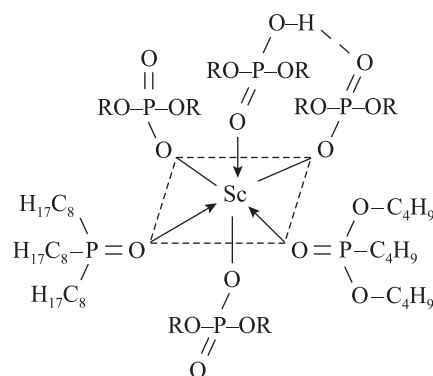


Рис. 11. Координационная схема сорбции ионов скандия на ТВЭКС Axion-22

Fig. 11. Coordination scheme for the sorption of scandium ions by Axion-22 solid extractant

Влияние кислотности раствора на сорбцию лантана (представителя РЗЭ) показано на рис. 12. В качестве катионитов использованы универсальный сульфокатионит КУ-2, карбоксильный КМ-2П, фосфорно-кислый КФ-11 (табл. 4).

Несмотря на то, что катионит КУ-2 является универсальным и не отличается высокой селективностью по отношению к редкоземельным элементам, тем не менее он был выбран для дальнейшего использования в работе. Данное решение связано с тем, что растворы ПВУ являются кислыми ($pH = 1,0 \pm 1,5$) и сорбция из них РЗЭ будет более высокой по сравнению с другими сорбентами. Выходные кривые сорбции ионов элементов из растворов ПВУ после извлечения из них урана при-

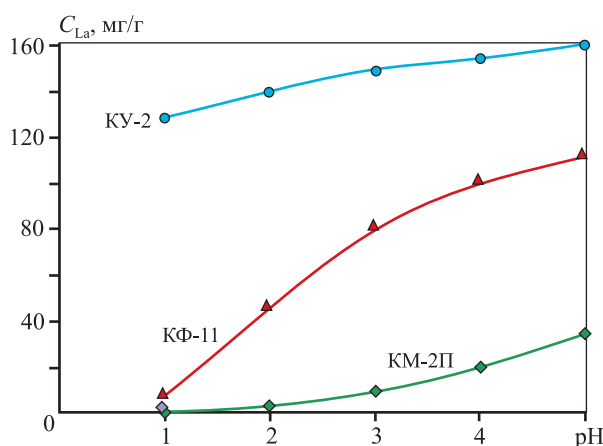
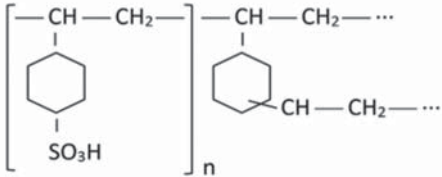
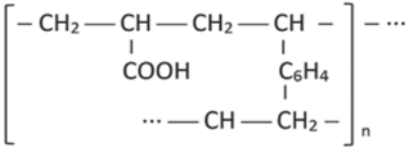
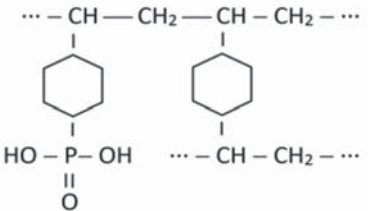


Рис. 12. Влияние величины pH сульфатного раствора на сорбируемость ионов лантана (III) катионитами

Fig. 12. Impact of the sulfate solution pH on the sorption of lanthanum (III) ions by cation exchangers

Таблица 4. Сравнительная характеристика использованных катионитов
Table 4. Comparative characteristics of used cation exchangers

Катионит	Функциональная группа	СОЕ, мг-экв/см ³
КУ-2		2,0
КМ-2П		3,5
КФ-11		3,6

ведены на рис. 13. Из его данных можно сделать следующие выводы:

- макропористые катиониты отличаются достаточно высокой степенью селективности по отношению к редкоземельным металлам;
- наибольшую селективность они проявляют к легким РЗЭ;
- в процессе сорбции ионов в динамическом режиме происходит вытеснение некоторых катионов, в частности кальция, из катионита редкоземельными металлами.

Следует отметить тот факт, что селективность макропористых катионитов коррелируется с радиусами гидратированных ионов, средние значения которых приведены ниже, Å:

Sc ³⁺	8,4	Al ³⁺	7,6
K ⁺	2,7	Fe ³⁺	9,1
Na ⁺	3,2	Y ³⁺	4,8
Ca ²⁺	3,8	La ³⁺	4,6
Mg ²⁺	4,2		

а следовательно, и с энергией дегидратации указанных ионов. Можно утверждать, что на селективность ионов оказывает значительное влияние ситовый эффект.

Концентрирование и очистка РЗМ от примесей может быть реализована на стадии десорбции. Для

десорбции редкоземельных металлов из сильно-кислотных катионитов часто используют соляно- и азотно-кислые растворы щелочных и щелочно-земельных металлов. На рис. 14 приведены зависимости десорбции РЗЭ из сульфокатионита от концентрации солей аммония, кальция и натрия. Видно,

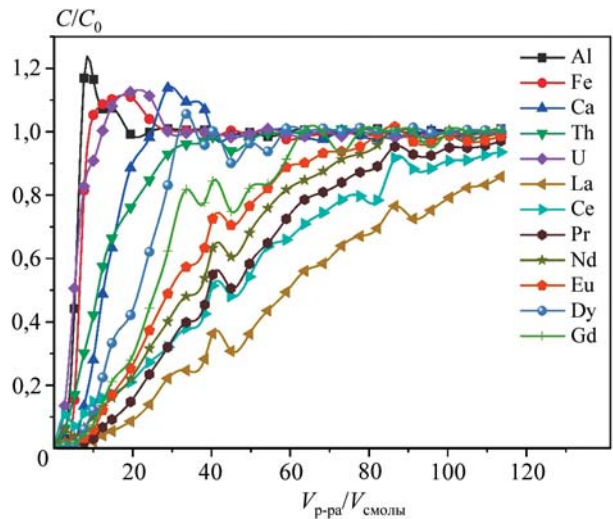


Рис. 13. Выходные кривые сорбции ионов из растворов ПВУ макропористым катионитом Purolite C-100

Fig. 13. Elution curves of ion sorption from uranium ISL solutions by macroporous cation exchanger Purolite C-100

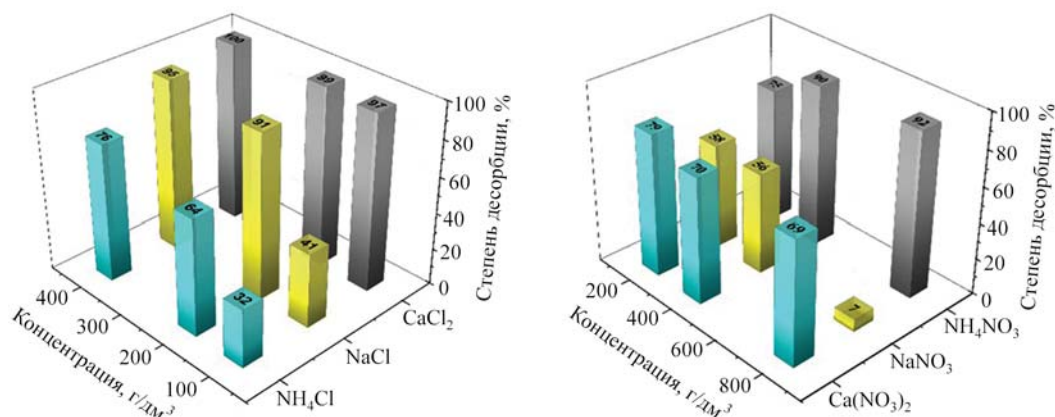


Рис. 14. Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами различных десорбатов

Fig. 14. Dependence of the degree of REE desorption from the cation exchanger phase by solutions of different desorbates

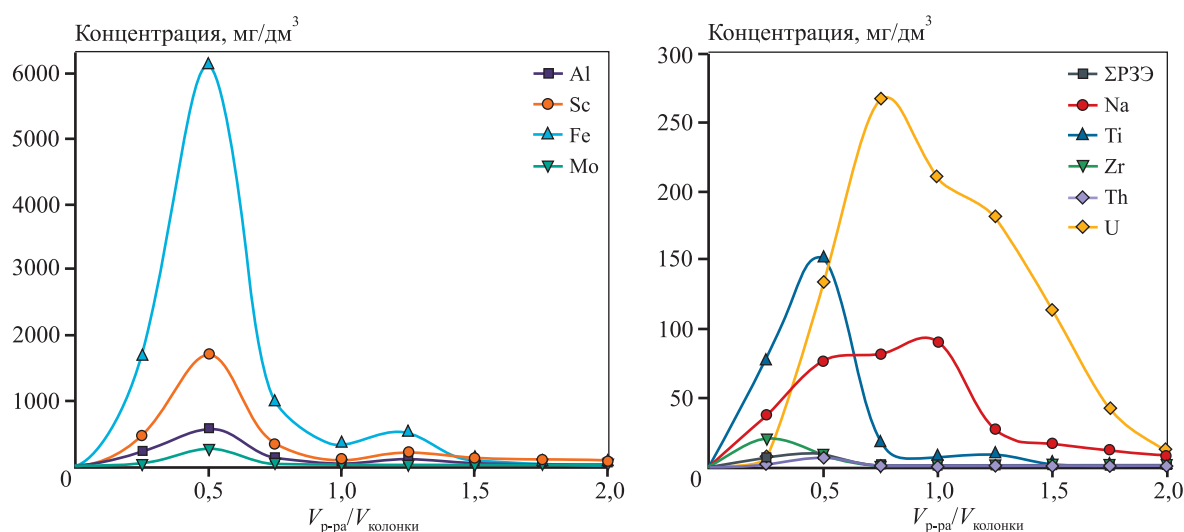


Рис. 15. Выходные кривые десорбции из насыщенного ТВЭКС Axion-22 раствором HF с концентрацией 150 г/дм³

Fig. 15. Elution curves of desorption from saturated Axion-22 SIR by the HF solution with the concentration of 150 g/dm³

что лучшими элюентами для РЗМ являются растворы хлорида кальция и нитрата аммония.

При использовании ТВЭКС для извлечения скандия из растворов ПВУ селективность процесса обусловлена образованием высокопрочных координационных соединений. Вследствие этого десорбция скандия из этих сорбентов многими минеральными кислотами и их солями затруднена. Разрушить образованное комплексное соединение можно за счет формирования более прочных соединений. В качестве таких элюентов можно выбрать карбонаты щелочных металлов или фтористо-водородную кислоту. Использование карбонатных растворов приводит к вымыванию экстрагента из фазы ТВЭКС, что в конечном счете является причиной значительного снижения его емкости по скандию.

Поэтому ниже приводятся результаты десорбции скандия из ТВЭКС Axion растворами фтористо-водородной кислоты. Из рис. 15 видно, что растворы HF являются эффективными элюентами для скандия при его десорбции из ТВЭКС.

На стадии осаждения РЗЭ из растворов можно не только достичь их перевода из раствора в осадок с последующей концентрацией, но и отделить от ряда примесей. Это наглядно видно из рис. 16, на котором приведены кривые гидролиза РЗЭ и примесей, находящихся в растворе. Состав получаемых в процессе дробного гидролиза объектов приведен в табл. 5.

Финальной стадией при извлечении РЗЭ из техногенных отходов является операция по перестичке от примесей с получением высокочистого

Таблица 5. Состав концентратов и полупродуктов перечистки концентрата РЗЭ

Table 5. Composition of concentrates and semi-products of REE concentrate secondary cleaning

Элемент	Маточник осаднения, мг/дм ³		Концентрат, %	
	Fe–Al	РЗЭ	Fe–Al	РЗЭ
Al	34	7,8	31,1	0,13
Ca	545,7	520,1	6,2	0,7
Fe	3,41	2,8	1,6	0,03
Th	0,02	0,003	0,09	0,002
U	0,05	0,002	0,04	0,003
Σ РЗЭ	695	3,1	2,3	51,9

продукта. Как правило, для этих целей применяется жидкостная экстракция.

На предприятии АО «Далур» (Курганская обл., Россия) научным коллективом Уральского федерального университета была разработана и реализована технология производства оксида скандия чистотой более 99,9 %. Она состоит из следующих операций:

- экстракция скандия на ТВЭКС из возвратных растворов подземного выщелачивания урана;
- твердофазная реэкстракция с помощью фторсодержащих растворов;

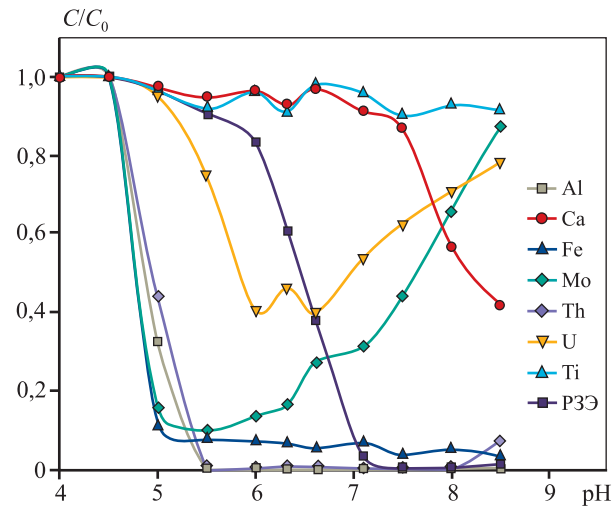


Рис. 16. Совместный гидролиз ионов элементов элюата РЗЭ

Fig. 16. Co-hydrolysis of ions of REE eluate elements

- конверсия фторида скандия в гидроксид;
- растворение полученного гидроксида скандия в азотной кислоте;
- осаждение оксалата скандия;
- прокаливание с получением оксида скандия.

На сегодняшний день использование импрегнатов для разделения коллективного концентрата РЗЭ на индивидуальные соединения представляет значительный интерес [23]. В современных технологиях для этих целей, как пра-

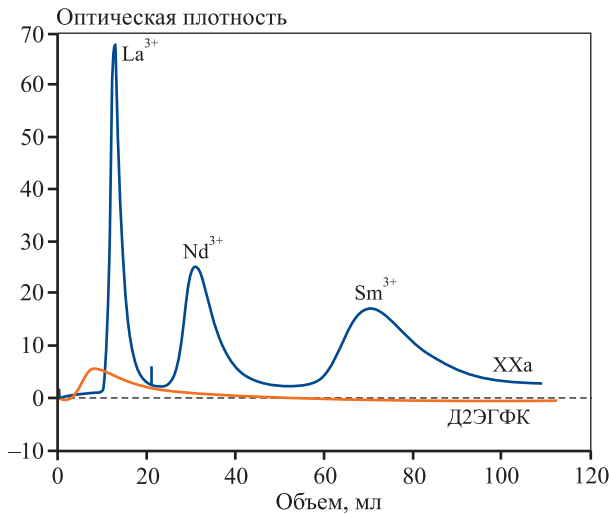
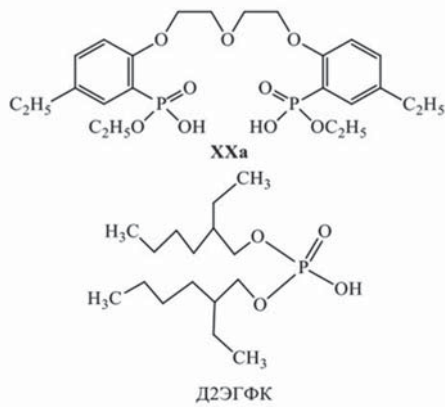


Рис. 17. Разделение La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} при элюировании 0,08 М HNO_3 на импрегнатах, содержащих 33 % Д2ЭГФК и 33 % фосфорилподанда (XXa)
Сорбент носитель – LPS-500

Fig. 17. Separation of La^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} at elution with 0.08 M HNO_3 by impregnates containing 33 % DEHPA and 33 % phosphorylpodand (XXa)
Sorbent carrier is LPS-500



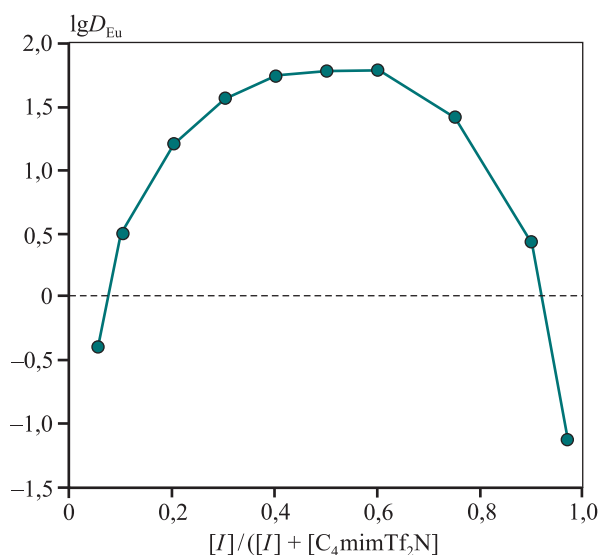


Рис. 18. Экстракция Eu^{3+} из 0,1 М растворов HNO_3 изомольными смесями соединения I и C_4mimTf_2N в дихлорэтане в зависимости от их исходного мольного соотношения в органической фазе
 $[I] + [C_4mimTf_2N] = 0,1 \text{ M}$

Fig. 18. Extraction of Eu^{3+} from 0.1 M HNO_3 solutions with isomolar mixtures of compound I and C_4mimTf_2N in dichloroethane depending on their initial molar ratio in the organic phase
 $[I] + [C_4mimTf_2N] = 0.1 \text{ M}$

вило, используется жидкостная экстракция. На рис. 17 приведен пример разделения некоторых редкоземельных элементов на стадии элюирования из насыщенного импрегната. Контрольные точки, включающие пики разделяемых элементов, были проанализированы методом масс-спектрометрии. Используемые импрегнаты в качестве активного органического вещества содержали фосфорилподанд ХХа и Д2ЭГФК. Из данных рис. 17 видно, что на импрегнате, содержащем 33 % фосфорилподанда, происходит количественное разделение лантана, неодима и самария. При этом импрегнат, содержащий только Д2ЭГФК, для разделения РЗЭ оказался неэффективным.

Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов для извлечения РЗЭ представляет огромный научный интерес [24; 25]. Так, при добавлении к амиду 2-фосфорил-феноуксусной кислоты (соединение I) ионной жидкости бис(трифторметил)сульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (C_4mimTf_2N) резко возрастает степень извлечения РЗЭ (рис. 18).

На рис. 19 в качестве примера приведена одна из разработанных технологических схем по извле-

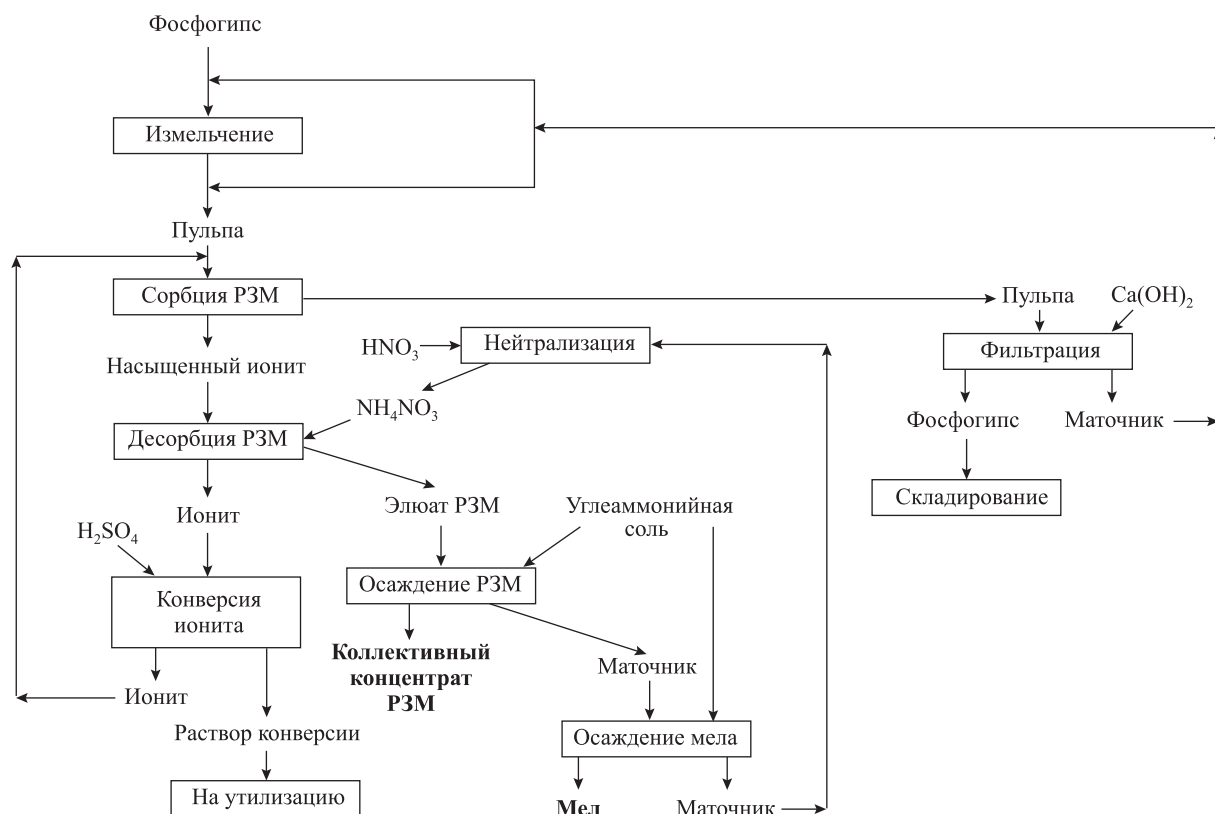


Рис. 19. Технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса

Fig. 19. Technological scheme for extracting rare earth elements from phosphogypsum

чению РЗЭ из фосфогипса. Состав полученного концентрата следующий, %:

ΣLREE.....49	Sr0,03
ΣHREE..... 2,5	Na0,15
Ca0,9	K0,16
Fe0,8	Th0,004
Al0,1	

Представленные данные убедительно показывают, что разработанный метод позволяет не только получить богатый по РЗЭ концентрат, но и решить вопросы комплексной переработки фосфогипса.

Заключение

Приведенные в настоящей работе экспериментальные и расчетные данные по извлечению редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана, являющихся отходами производств (техногенными месторождениями), показывают, что эти объекты могут служить потенциальными источниками РЗЭ.

Разработанные и апробированные на предприятиях технологии извлечения редкоземельных элементов с использованием современных сорбционных, экстракционных материалов и ионных жидкостей демонстрируют перспективность их практического применения.

Список литературы/References

- David S.A. The elements of power: Gadgets, guns, and the struggle for a sustainable future in the rare metal age. New Haven: Yale University Press., 2017. 336 p.
- Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy*. 2011;108:100–108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>
- Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2007;5:27–32. Bykhovskii L.Z., Arkhangel'skaya V.V., Tigunov L.P., Anufrieva S.I. Prospects for the development of the mineral resource base and the development of scandium production in Russia and other CIS countries. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2007;5:27–32. (In Russ.).
- Кантемиров В.Д., Титов Р.С., Яковлев А.М. К вопросу целесообразности комплексного освоения минеральных ресурсов Уральского региона. *Известия Уральского государственного горного университета*. 2023;3(71):64–76. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-64-76> Kantemirov V.D., Titov R.S., Yakovlev A.M. Feasibility of complex processing of mineral resources of the Ural region. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*. 2023;3(71):64–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-64-76>
- Степанов С.И., Бояринцев А.В., Хтет Й.А., Чекмарев А.М. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд. *Разведка и охрана недр*. 2020;10:40–45. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Khtet I.A., Chekmarev A.M. Scandium extraction from red slimes and wastes of wet magnetic separation of titanium-iron-vanadium ores. *Razvedka i okhrana neдр*. 2020;10:40–45. (In Russ.).
- Botelho Junior B., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., Vaughan J. Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects. *Minerals Engineering*. 2021;172:107148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107148>
- Stepanov S.I., P'ei K., Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Aung M.M., Chekmarev A.M. Scandium extraction from sulfuric acid solutions by mixtures of D2EHPA and MTAA sulfate in toluene. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017;51:846–849. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050219>
- Михеенков М.А. Структурообразование, свойства и применение прессованного фосфогипса: Монография. Саарбрюккен: LAP, 2011. 284 с.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2015;99:17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>
- Mukaba J-L., Eze C.P., Pereao O., Petrik L.F. Rare earths' recovery from phosphogypsum: An overview on direct and indirect leaching techniques. *Minerals*. 2021;11(10):1051. <https://doi.org/10.3390/min11101051>
- Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6):906–912. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Study of sulfuric acid leaching of rare earth metals, phosphorus and alkali metals from phosphodihydrate. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2010;83(6):906–912. (In Russ.).
- Локшин Э.П., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из

- фосфополугидрата. В кн.: *Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе*. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. 250–269 с.
13. Stepanov S., P'ei Kh., Boyarintsev A., Giganov V., Chekmarev A., Aung M. Use of machining to increase the recovery of scandium from refractory silicate raw material. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018;52:898–902.
<https://doi.org/10.1134/S0040579518050275>
 14. Rychkov V., Botalov M., Kirillov E., Kirillov S., Semenishchev V., Bunkov G., Smyshlyaev D. Intensification of carbonate scandium leaching from red mud (bauxite residue). *Hydrometallurgy*. 2021;199:105524.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105524>
 15. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Язев В.А., Иванько В.А. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса: Патент 2473708 (РФ). 2013.
 16. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б. Синтез, свойства и применение твердых экстрагентов (Обзор). *Химическая технология*. 1991;5:3–13.
Korovin V.Yu., Randarevich S.B. Synthesis, properties and use of solid extractants (Review). *Khimicheskaya tekhnologiya*. 1991;5:3–13. (In Russ.).
 17. Кондруцкий Д.А., Кириллов Е.В., Рычков В.Н., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Востров Е.С., Третьяков В.А., Гаджиев Г.Р., Попонин Н.А., Смышляев Д.В. Твердый экстрагент с высокой динамической емкостью для извлечения скандия и способ его получения: Патент 265041 (РФ). 2018.
 18. Qi D. Extractants used in solvent extraction-separation of rare earths: Extraction mechanism, properties, and features. In: *Hydrometallurgy of rare earths*. Elsevier, 2018. P. 187–389.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
 19. Носкова М.П. Радионов Б.К., Казанцев Е.И. Изучение взаимодействия ионов трехвалентных металлов с фосфорнокислыми катионитами методом колебательной спектроскопии. *Журнал физической химии*. 1981;55(8):2007–2012.
Noskova M.P. Radionov B.K., Kazantsev E.I. Study of the interaction of trivalent metal ions with phosphoric acid cation exchangers using vibrational spectroscopy. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1981;55(8):2007–2012. (In Russ.).
 20. Смирнов В.Ф. Никонов В.И., Моисеева Е.И. Изучение взаимодействия скандия с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой при экстракции. *Журнал неорганической химии*. 1969;14:3068–3071.
Smirnov V.F. Nikonov V.I., Moiseeva E.I. Study of the interaction of scandium with di-2-ethylhexylphosphoric acid during extraction. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1969;14:3068–3071. (In Russ.).
 21. Hermassi M., Granados M., Valderrama C., Skoglund N., Ayora C., Cortina J.L. Impact of functional group types in ion exchange resins on rare earth element recovery from treated acid mine waters. *Journal of Cleaner Production*. 2022;379(2):134742.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134742>
 22. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп: Патент 2484162 (РФ). 2012.
 23. Mory Traore, Aijun Gong, Yiwen Wang, Lina Qiu, Yuzhen Bai, Weiyu Zhao, Yang Liu, Yi Chen, Ying Liu, Huilin Wu, Shuli Li, Yueyi You. Research progress of rare earth separation methods and technologies. *Journal of Rare Earths*. 2023;41(2):182–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.009>
 24. Quijada-Maldonado E., Romero J. Solvent extraction of rare-earth elements with ionic liquids: Toward a selective and sustainable extraction of these valuable elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021;27:100428.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100428>
 25. Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyaev D., Botalov M., Semenishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E. Recovery of rare earth elements from uranium leach liquors by adsorption with diglycolamic acid ligands and ionic liquids. *Hydrometallurgy*. 2021;204:105720.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105720>

Информация об авторах

Владимир Николаевич Рычков — д.х.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов (РМиН), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0009-0009-4776-5506>

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Евгений Владимирович Кириллов — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-0024-3120>

E-mail: e.kirillov.umn@gmail.com

Сергей Владимирович Кириллов — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-9949-9881>

E-mail: S.V.Kirillov@urfu.ru

Григорий Михайлович Буньков — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-8063-4390>

E-mail: g.m.bunkov@urfu.ru

Максим Сергеевич Боталов — ассистент, вед. инженер кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-5870-472X>

E-mail: ms.botalov@urfu.ru

Денис Валерьевич Смышляев — ассистент, вед. инженер кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0009-0007-4580-6090>

E-mail: Denis.smyshliaev@urfu.ru

Information about the authors

Vladimir N. Rychkov — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Rare Metals and Nanomaterials (RM&N), Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin» (UrFU).

<https://orcid.org/0009-0009-4776-5506>

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Evgenii V. Kirillov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-0024-3120>

E-mail: e.kirillov.umn@gmail.com

Sergei V. Kirillov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-9949-9881>

E-mail: S.V.Kirillov@urfu.ru

Grigorii M. Bunkov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-8063-4390>

E-mail: g.m.bunkov@urfu.ru

Maxim S. Botalov — Assistant, Leading Engineer of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-5870-472X>

E-mail: ms.botalov@urfu.ru

Denis V. Smyshlyayev — Assistant, Leading Engineer of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0009-0007-4580-6090>

E-mail: Denis.smyshliaev@urfu.ru

Вклад авторов

В.Н. Рычков — научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Е.В. Кириллов — обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста.

С.В. Кириллов — обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, формулировка выводов.

Г.М. Буньков — осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

М.С. Боталов — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Д.В. Смышляев — проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Contribution of the authors

V.N. Rychkov — scientific supervision, correcting the text and conclusions.

E.V. Kirillov — providing the resources, preparing and conducting the experiments, formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; writing the text.

S.V. Kirillov — providing the resources, preparing and conducting the experiments, formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; formulating the conclusions.

G.M. Bunkov — making the calculations, testing the samples, writing the text.

M.S. Botalov — formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; writing the text, formulating the conclusions.

D.V. Smyshlyayev — making the calculations, analyzing the research results.

Статья поступила в редакцию 15.12.2023, доработана 20.03.2024, подписана в печать 17.04.2024

The article was submitted 15.12.2023, revised 20.03.2024, accepted for publication 17.04.2024

УДК 621.77.014

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-73-86>

Научная статья

Research article



Конечно-элементное моделирование параметров горячего плакирования тонколистового проката из экспериментального сплава Al–2%Cu–2%Mn

А.Н. Кошмин^{1,2}, А.В. Зиновьев², С.О. Черкасов², К.А. Цыденов²¹ Московский политехнический университет

Россия, 107023, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 38

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Александр Николаевич Кошмин (koshmin.an@misis.ru)

Аннотация: Выполнен анализ температурных, скоростных и силовых параметров процесса горячего плакирования экспериментального сплава Al–2%Cu–2%Mn технически чистым алюминием марки 1050A, а также напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации при относительной деформации 30, 40 и 50 %. В интервалах температур 350–450 °С, скоростей деформации 0,1–20 с^{–1} и истинной деформации 0,1–0,9, проведены пластометрические испытания и определены коэффициенты для расчета сопротивления деформации экспериментального сплава. Расчетно-теоретически определена теплопроводность сплава Al–2%Cu–2%Mn для условий горячего деформирования при температурах 350, 400 и 450 °С, которая составила 161, 159 и 151 Вт/(м·К) соответственно. Изучение особенностей процесса плакирования на двухвалковом стане выполнено в комплексе конечно-элементного моделирования QForm. Установлено, что при контакте металла плакирующего слоя с валком происходит его охлаждение на ~100 °С, а выравнивание температуры по высоте композита – в течение 20–30 мс после его выхода из очага деформации. Усилие прокатки равномерно распределено между двумя валками во всех рассматриваемых случаях, а момент прокатки на валке со стороны плакирующего слоя в 2 раза ниже, чем на контактирующем с основным, что характерно для асимметричной прокатки. Определены точки, характеризующие оптимальными условиями соединения слоев проката, расположенные на расстоянии 10 % и 70 % по длине очага деформации вдоль оси прокатки, в которых нормальные напряжения существенно преобладают над касательными. Установлено, что возникновение данных областей обусловлено характером пластического течения, в том числе наличием зоны отсутствия деформации твердого слоя и зоны прилипания.

Ключевые слова: конечно-элементное моделирование, горячая прокатка, плакирование, алюминиевый сплав, реология, пластическая деформация, очаг деформации (ОД).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01172, <https://rscf.ru/project/23-79-01172/>

Для цитирования: Кошмин А.Н., Зиновьев А.В., Черкасов С.О., Цыденов К.А. Конечно-элементное моделирование параметров горячего плакирования тонколистового проката из экспериментального сплава Al–2%Cu–2%Mn. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):73–86. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-73-86>

Finite element simulation of hot cladding parameters for thin-sheet rolled products made of experimental Al–2%Cu–2%Mn alloy

A.N. Koshmin^{1,2}, A.V. Zinoviev², S.O. Cherkasov², K.A. Tsydenov²

¹ Moscow Polytechnic University

38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Aleksander N. Koshmin (koshmin.an@misis.ru)

Abstract: An analysis was performed on the temperature, rate and force parameters of the hot cladding process for the experimental Al–2%Cu–2%Mn alloy with technically pure aluminum grade 1050A, as well as on the stress-strain state of the metal in the deformation zone at reductions of 30, 40, and 50 %. Plastometric tests were conducted within the temperature range of 350–450 °C, strain rates of 0.1–20 s^{–1}, and true strain of 0.1–0.9, and coefficients for calculating the flow stress of the experimental alloy were determined. The thermal conductivity of the Al–2%Cu–2%Mn alloy under hot deformation conditions at temperatures of 350, 400, and 450 °C was theoretically calculated to be 161, 159, and 151 W/(m·K), respectively. The study of the cladding process on a two-high rolling mill was carried out using the QForm finite element simulation software. It was found that when the metal of the cladding layer comes into contact with the roll, its temperature decreases by approximately 100 °C, with the temperature across the height of the composite equalizing within 20–30 ms after exiting the deformation zone. The rolling force is evenly distributed between the two rolls in all cases considered, while the rolling torque on the roll on the cladding layer side is half that on the roll contacting the base layer, which is characteristic of asymmetric rolling. Points characterized by optimal bonding conditions of the rolled layers were identified, located at 10 % and 70 % of the deformation zone length along the rolling axis, where normal stresses significantly prevail over shear stresses. It was determined that the formation of these areas is due to the nature of plastic flow, including the presence of a non-deforming hard layer and a sticking zone.

Keywords: finite element simulation, hot rolling, cladding, aluminum alloy, rheology, plastic deformation, deformation zone (DZ).

Acknowledgments: The study was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant Project No. 23-79-01172, <https://rscf.ru/project/23-79-01172/>

For citation: Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Cherkasov S.O., Tsydenov K.A. Finite element simulation of hot cladding parameters for thin-sheet rolled products made of experimental Al–2%Cu–2%Mn alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):73–86.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-73-86>

Введение

Сплавы на основе алюминия получили широкое применение во многих отраслях промышленности, что обусловлено их удачным сочетанием эксплуатационных характеристик и относительно низкой стоимости [1]. Наибольшее распространение получила группа термически упрочняемых сплавов системы Al–Cu (1201, Д16, Д20 и др.). Однако общим недостатком материалов данной группы является необходимость их термической обработки — гомогенизации слитков перед деформацией, закалки и длительного искусственного старения деформированных полуфабрикатов (18–36 ч) для достижения максимально возможного уровня прочности, что существенно усложняет процесс производства из них полуфабрикатов.

В работе [2] исследован новый деформируемый и термически не упрочняемый сплав Al–2%Cu–

2%Mn, экономно легированный Zr и Sc, отличающийся лучшей технологичностью в сравнении с аналогами системы Al–Cu. Выполненные исследования [3] свидетельствуют, что даже в отсутствие дополнительного легирования базовый экспериментальный сплав демонстрирует хороший уровень функциональных свойств при комнатной температуре и сохраняет их при ее повышении в ходе эксплуатации.

Известно, что алюминиевые сплавы, легированные медью, подвержены коррозионному растрескиванию и расслаивающей коррозии [4]. Поэтому для защиты изделий из них применяют разные виды модифицирования поверхности [5]. Среди прочих плакирование алюминиевых сплавов техническим алюминием методом сварки прокаткой наиболее просто реализуемо и в отличие от

других способов обеспечивает надежную защиту основного слоя в условиях интенсивных тепловых и механических нагрузок [6].

Несмотря на достаточно длинную историю практического использования процесса горячего плакирования высокопрочных алюминиевых сплавов и большое количество выполненных исследовательских работ, в том числе с применением конечно-элементного (КЭ) анализа [7; 8], к настоящему времени полностью не установлены механизмы соединения разнородных металлов. Известно несколько теорий, объясняющих создание прочного адгезионного соединения металлов в результате обработки давлением: «пленочная», диффузионная и комплексная [9]. Однако бесспорно то, что основным процессом, определяющим соединение металлов, является совместная пластическая деформация. Она характеризуется продолжительностью воздействия, величиной создаваемых напряжений, степенью и скоростью деформации, а также температурными условиями процесса [10; 11]. Однако в настоящее время отсутствуют исследования, рассматривающие эту проблему с точки зрения влияния геометрических параметров очага деформации (ОД), силовых и скоростных условий деформирования слоистого плоского проката на процесс образования связи.

Задачами настоящей работы являлись изучение пластических характеристик сплава Al–2%Cu–2%Mn, разработка и построение конечно-элементной модели его плакирования технически чистым алюминием при различных деформационных параметрах и анализ полученных результатов.

Характеристика материалов исследования

В качестве материалов заготовок использовали технически чистый алюминий марки 1050A (EN 573-3:2007) и экспериментальный сплав системы Al–2%Cu–2%Mn (далее по тексту 2Cu2Mn). Их химический состав приведен в табл. 1. Для получения необходимых для моделирования фи-

зико-механических свойств материала была выплавлена заготовка из сплава 2Cu2Mn размером 20×120×135 мм, которую прокатывали при температуре 400 °С на двухвалковом листопрокатном стане ДУО 210Х300 при окружной скорости вращения валков 30 об/мин до толщины 15 мм для получения деформированной структуры. От прокатанного листа вдоль направления деформации отбирали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и длиной 10 мм, реология которых была исследована на закалочно-деформационном dilatометре DIL805A/D («TA Instruments», США). Диапазон температурных и скоростных параметров испытаний на dilatометре был выбран исходя из характерных для данного материала условий горячей деформации и включал испытания при температурах $t = 350, 400, 450$ °С и скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 0,1, 1,0, 10$ и 20 с⁻¹. Испытания образцов выполняли путем сжатия до достижения значения истинной деформации $\epsilon_t = 0,9$. В результате были получены кривые деформации экспериментального сплава, из которых после корректировки значений на трение и температуру определяли коэффициенты для уравнения расчета сопротивления деформации (σ) с учетом термического разупрочнения [12]:

$$\sigma = e^A \bar{\epsilon}^m \epsilon_t^{n_1} e^{\epsilon_t n_2} e^{l l},$$

где A, m, n_1, n_2, l — коэффициенты, характеризующие свойства материала.

Расчетные значения коэффициентов экспериментального и марочного [13] сплавов приведены в табл. 2. Там же представлены рассчитанные коэффициент корреляции (R^2) и критерий Фишера (F), подтверждающие адекватность моделей упрочнения сплавов.

Необходимым для выполнения моделирования параметром экспериментального сплава является теплопроводность, которую рассчитывали исходя из закона Видемана-Франца:

$$k/\gamma = LT,$$

где k — теплопроводность, Вт/(м·К); γ — электропроводность, См/м; L — число Лоренца, для алю-

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов
Table 1. Chemical composition of the alloys under investigation

Сплав	Содержание, мас. %				
	Al	Cu	Mn	Si	Fe
2Cu2Mn	Основа	1,93 ± 0,05	1,94 ± 0,04	0,05 ± 0,04	≤ 0,01
1050A	99,79	—	—	0,18 ± 0,03	0,03 ± 0,02

Таблица 2. Коэффициенты для расчета сопротивления деформации при горячей прокатке

Table 2. Coefficients for flow stress calculation in hot rolling processes

Сплав	<i>A</i>	<i>m</i>	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>l</i>	<i>R</i> ²	<i>F</i>
2Cu2Mn	6,2121	0,0756	−0,0382	−0,0046	−0,0616	0,9678	0,0170
1050A	4,9577	0,1475	0,1607	−0,0035	−0,0174	0,9744	0,0165

миниевых сплавов равное $2,23 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ [13]; *T* — температура, К.

С помощью вихретокового структуроскопа ВЭ-26НП (Россия) была измерена удельная электропроводность образца сплава 2Cu2Mn, отобранного от горячедеформированного листа, которая при комнатной температуре составила $15,3 \cdot 10^6 \text{ См/м}$. Величина γ экспериментального сплава для повышенных температур была получена экстраполяцией известных данных [14] применительно к измеренному значению. Таким образом, расчетная теплопроводность сплава при температурах 350, 400 и 450 °С составила 161, 159 и 151 Вт/(м·К) соответственно. Значения теплопроводности и теплоемкости материала лакирующего слоя взяты из стандартной библиотеки материалов программы моделирования для сплава 1050A и равны 226 Вт/(м·К) и 930 Дж/(кг·К) соответственно [15].

Методика КЭ-моделирования

Геометрические параметры модели и исходные данные

В программном комплексе QForm 10.3 [16] выполнено моделирование процесса горячей прокатки — лакирования в режиме плоской задачи. В программу моделирования была импортирована геометрия инструмента с параметрами и характеристиками, аналогичными таковым прокатного стана ДУО 210 (Россия) (рис. 1, а). В качестве заготовок использовали две пластины из исследуемых сплавов разной исходной толщины h_b и h_c . Затем выполняли деформацию слоистой заготовки с относительным обжатием $\epsilon = 30, 40, 50 \%$ так, чтобы значения h_b и h_c в каждом случае составляли 5,85 и 0,65 мм, 6,3 и 0,7 мм, 6,75 и 0,75 мм соответственно. Таким образом, конечная суммарная толщина лакированного листа составила 5 мм. Исходная

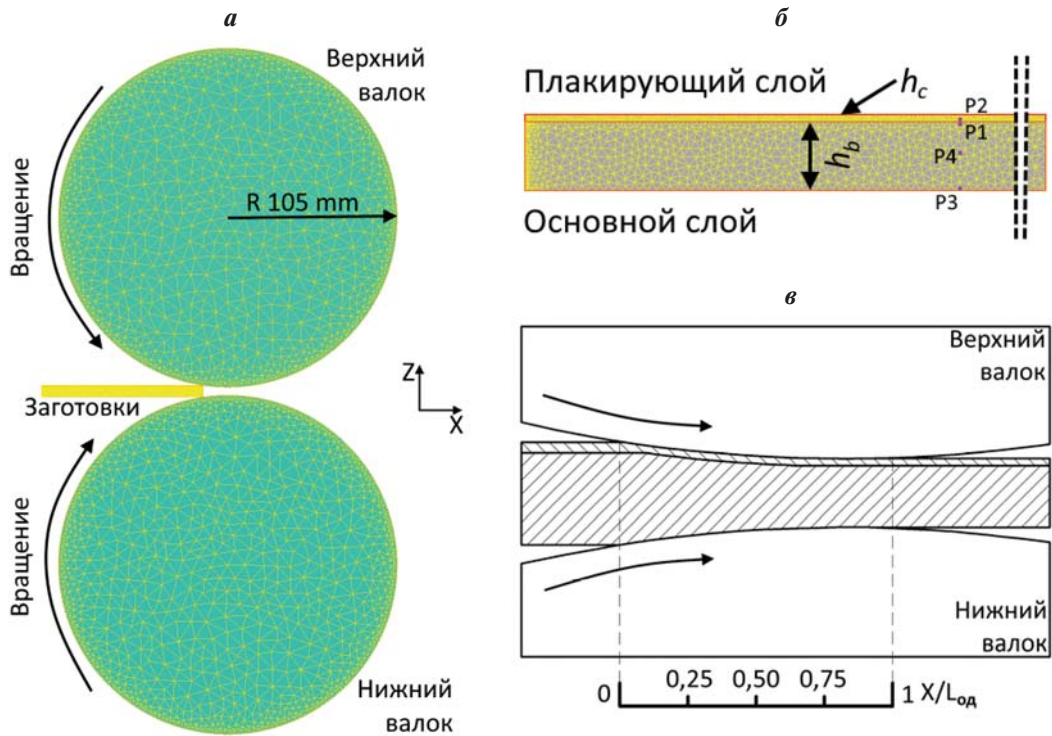


Рис. 1. Геометрия валкового узла (а), заготовок (б) и очага деформации (в)

Fig. 1. The geometry of the roll unit (а), workpieces (б), and deformation center (в)

длина и неотображаемая в плоской задаче ширина заготовок были равны по 100 мм.

Для исследования контактных напряжений и скоростей течения использовали трассируемые точки, расположенные по толщине заготовки на их ключевых и особо показательных участках. В соответствии с рис. 1, б они находятся:

- на контакте основного (P1) и плакирующего (P2) слоев;
- в месте контакта основного слоя с нижним валком (P3);
- в середине суммарной толщины проката (P4).

Основная работа по консолидации слоев происходит непосредственно от действия напряжений в очаге деформации. На рис. 1, в показан вид на очаг деформации, где схематично указана длина дуги контакта металла с валком по отношению к оси X ($X/L_{\text{ОД}}$). Анализ данных моделирования и построение графиков выполняли применительно к указанному участку.

В модели использовали треугольную форму конечных элементов, отлично подходящую для симуляции процессов плоской прокатки. Для повышения точности расчета выбран адаптивный тип перестройки расчетной сетки, коэффициент адаптации сетки в заготовках принят равным 3. Это означает, что отношение максимального размера объекта моделирования к размеру какого-либо элемента конечно-элементной сетки будет выдержано в заданном интервале, что полезно при использовании заготовок разной исходной толщины и при общем утончении их при прокатке. Основные исходные параметры модели приведены ниже:

Материал валков	41Cr4
Температура валков, °C	25
Температура заготовок, °C	400
Температура окружающей среды, °C	25
Количество КЭ инструмента, тыс. шт.	2,5
Количество КЭ в заготовке в начале/конце моделирования, тыс. шт.	10/15
Шаг по времени, мс	2,5

Деформационная и температурная модели

Система координат была выбрана таким образом, что ось наименьшей деформации совпала с отсутствующей в системе координат осью. В случае плоской прокатки листов данным направлением можно считать ось Y (рис. 2), так как именно в этом направлении происходит лишь уширение

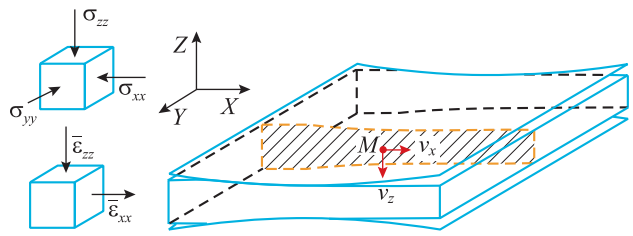


Рис. 2. Плоское деформированное состояние в случае прокатки тонкого листа

Fig. 2. Plane strain state in the case of thin sheet rolling

металла, которое значительно меньше, чем обжатие и вытяжка. В данном случае элементы сетки двигаются только в направлениях v_x и v_z , в площадках, перпендикулярных оси Y , отсутствуют касательные напряжения, а нормальное напряжение в направлении оси Y зависит от нормальных напряжений вдоль других осей и при пластической деформации равно

$$\sigma_{yy} = \frac{1}{2(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})}.$$

Тензоры напряжений (T_σ) и конечных деформаций (T_E) в рассматриваемом случае выглядят следующим образом:

$$T_\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad T_E = \begin{pmatrix} E_{xx} & 0 & E_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ E_{zx} & 0 & E_{zz} \end{pmatrix}.$$

Эквивалентная (пластическая) деформация (ϵ_{eq}) рассчитывалась с применением эквивалентной скорости пластической деформации ($\bar{\epsilon}_{\text{eq}}$) путем интегрирования суммы приращений вдоль траектории движения частицы:

$$\epsilon_{\text{eq}} = \int_t \bar{\epsilon}_{\text{eq}} dt,$$

$$\bar{\epsilon}_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{4}{9} \left\{ \frac{1}{2} [(\bar{\epsilon}_{xx} - \bar{\epsilon}_{zz})^2 + \bar{\epsilon}_{xx}^2 + \bar{\epsilon}_{zz}^2] + \frac{3}{4} \bar{\gamma}_{xz}^2 \right\}}.$$

К расчету теплообмена между парами заготовка—заготовка и заготовка—инструмент был применен режим «простого» теплообмена, ограниченного движения теплового потока от объекта к объекту приповерхностным слоем толщиной в 5 линейных элементов сетки. Данный режим выбран, исходя из высокой скорости процесса прокатки и, как следствие, малого времени контакта заготовок с инструментом, исчисляемого миллисекундами. Распространение теплового пото-

ка (q_n) в данном случае носит нормальный характер. Его величина рассчитывается по уравнению

$$q_n = b\alpha(t_1 - t_2),$$

где t_1 и t_2 — температура объектов модели, °С; α — коэффициент теплопередачи; $b = 0,05$ — коэффициент паузы, учитывающий расстояние между объектами. Значения коэффициента теплопередачи между инструментом и заготовками, а также между слоями заготовки приняты равными 100 000 и 120 000 Вт/(м²·К) соответственно [17].

Модель контакта

Модель контакта объектов в случае симуляции процесса плакирования является решающим фактором, влияющим на адекватность модели в целом. Для описания контактного взаимодействия пар заготовка—заготовка и заготовка—инструмент использовали закон Зибеля, который определяет касательные напряжения (τ) на поверхности заготовки как произведение фактора трения (k_f) и сопротивления деформации в контактирующих с инструментом и между собой слоях заготовок (σ):

$$\tau = k_f \frac{\sigma}{\sqrt{3}}.$$

Фактор трения оценивали экспериментально путем определения длительности процесса прокатки стандартных образцов длиной 200 мм из аналогичных исследуемым сплавов и сопоставления этого времени с модельным. Фактор трения для пар заготовка—инструмент, в том числе на границах валок—плакирующий слой и валок—основной слой, принят равным 2,5, а для пары заготовка—заготовка — 4. Большой фактор трения между заготовками выбран, исходя из условия подготовки их контактной друг к другу поверхности путем обезжиривания и механической обработки (повышения шероховатости).

В QForm для численной реализации совместной деформации двух объектов моделирования (заготовок) используется специальный контактный элемент, так как узлы сетки конечных элементов в контактирующих телах в общем случае не совпадают. На рис. 3 схематично показан принцип этого взаимодействия. Для наглядности контактирующие элементы разведены по нормали на расстояние, соизмеримое с размером элемента. Направление нормали показано вектором $\vec{n}$. В качестве узловых неизвестных использованы скорости узлов (v_p). В этом случае функция нормального усилия P_n , обеспечивающая минимиза-

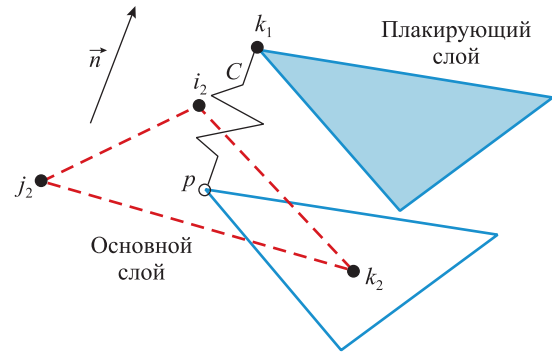


Рис. 3. Схема контактирующих конечных элементов двух заготовок [17]

Fig. 3. Schematic of contacting finite elements of two workpieces [17]

цию проникновения по нормали к поверхностям контакта заготовок, выглядит следующим образом:

$$P_n = C(v_n^{k_1} - v_n^p).$$

где C — коэффициент штрафа, определяемый как величина, превышающая наибольший из диагональных коэффициентов матриц жесткости обоих контактирующих тел. Таким образом, используя функции формы, силы в узлах контактного элемента определяются по формуле

$$P_n = P_n^{k_1} - P_n^{i_2} - P_n^{j_2} - P_n^{k_2}.$$

Результаты и их обсуждение

Температурные и силовые параметры процесса плакирования

Вне зависимости от степени деформации (ϵ) формирование температурных полей в заготовке носит схожий характер (рис. 4). Так, на входе в ОД происходит почти моментальное снижение температуры металла на контакте с инструментом — в среднем на 100 °С. Далее по мере продвижения заготовок вдоль оси прокатки температура их поверхностей постепенно выравнивается, стремясь к температуре внутренней неконтактной области. Этому способствует деформационный разогрев основного слоя, не только не снижающий, но и повышающий его температуру на 10 °С от исходной.

Отдельного внимания заслуживает остывание плакирующего слоя. Снижение его температуры при контакте с валком происходит по всей его толщине, однако не распространяется на основной слой, температура которого остается вы-

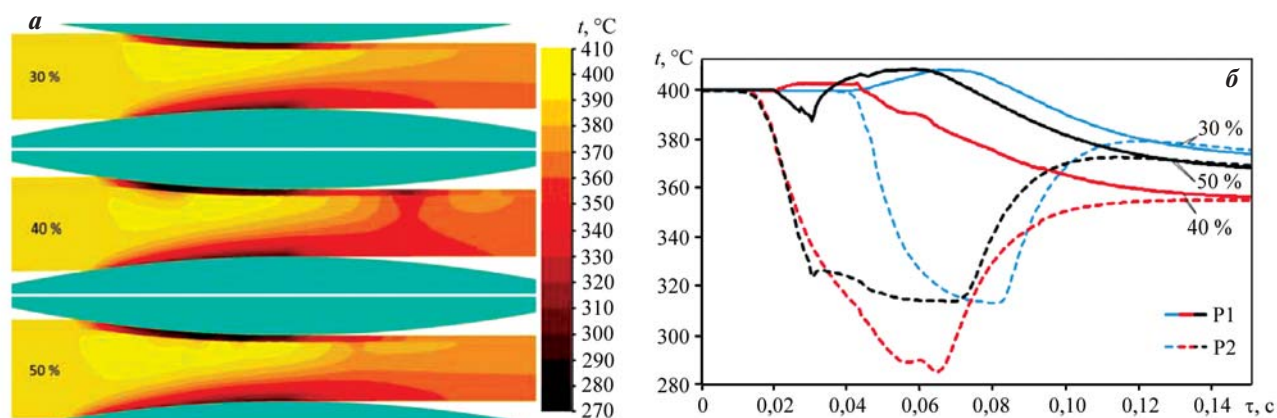


Рис. 4. Температурные поля в очаге деформации (а) и температура в зависимости от времени прохождения очага деформации в основном (P1) и плакирующем (P2) слоях в процессе прокатки (б)

Цифры у кривых — значения степени относительной деформации

Fig. 4. Temperature fields in the deformation zone (a) and temperature as a function of deformation zone transit time in the base (P1) and cladding (P2) layers during rolling (б)

Numbers at the curves are values of the strain ratio

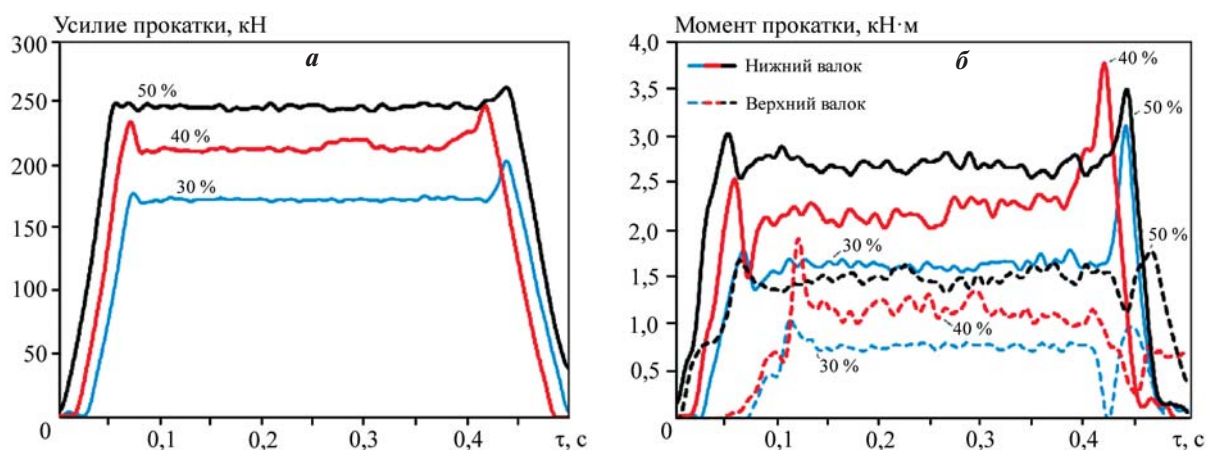


Рис. 5. Изменение усилия (а) и момента (б) в ходе прокатки

Цифры у кривых — значения степени относительной деформации

Fig. 5. Change in force (a) and torque (б) during the rolling process

Numbers at the curves are values of the strain ratio

сокой. Данный факт обусловлен особенностями программного расчета теплопередачи, который ведется отдельно для каждой заготовки, без возможности исключить после прохождения очага деформации учет коэффициента паузы b . Иными словами, в данной температурной модели не учитывается образование сварного соединения (адгезии) между слоями. Тем не менее результаты изменения температуры слоистого проката выглядят адекватно. Температура каждого слоя на приконтактных участках во всех случаях имеет тенденцию к выравниванию по прошествии 20–30 мс после выхода композита из ОД.

Изменение силовых параметров процесса плакирования носит весьма традиционный характер. На кривых изменения усилия прокатки (рис. 5, а) хорошо прослеживаются все основные стадии процесса: захват заготовок валками, установившаяся стадия и выход металла из валков. Величина усилия на установившейся стадии составляет 175, 215 и 250 кН при обжатиях $\epsilon = 30, 40$ и 50 % соответственно. Здесь прослеживается тенденция к увеличению усилия прокатки на 20 % при повышении относительного обжатия на 10 %. Момент прокатки изменяется во времени менее предсказуемо. Тут также наблюдаются пики кривых, соответствующие

щие захвату и выходу металла из валков, однако установившаяся стадия характеризуется обилием колебаний (рис. 5, б). Это может быть обусловлено именно нахождением в очаге деформации двух объектов, межконтактное трение которых неодинаково вдоль ОД.

Еще одна особенность — различие в величине момента прокатки, действующего на верхнем и нижнем валках. Момент на нижнем валке, контактирующем с металлом основного слоя, превышает величину, действующую на верхнем, в среднем в 2 раза для всех рассматриваемых случаев. Обусловлено это разницей в сопротивлении деформации исследуемых сплавов, оказывающем непосредственное влияние на условия контактного трения. Однако при сопоставлении усилий прокатки, действующих на нижние и верхние валки в каждом случае симуляции, столь высокого расхождения не наблюдалось, и составило оно максимум 10 %.

Напряженно-деформированное состояние проката в очаге деформации

Характер формирования эквивалентной деформации (ϵ_{eq}) и распределение эквивалентной скорости пластической деформации ($\dot{\epsilon}_{eq}$) вдоль ОД показаны на рис. 6. Как видно, величина относительного обжатия существенно влияет на данные характеристики. С увеличением обжатия заметно возрастает протяженность очага деформации, а следовательно, и время контакта соединяемых

поверхностей под действием давления. Наклеп основного слоя с повышением ϵ происходит не так интенсивно, как плакирующего. Это связано как с температурными условиями (сильным охлаждением на всю толщину плакирующего слоя), так и с иной картиной распределения эквивалентной скорости деформации, которая в приконтактной зоне плакирующего слоя при относительном обжатии на 30, 40 и 50 % составила 0,9, 1,25 и 1,6 соответственно. Значения эквивалентной скорости деформации во всех случаях примерно одинаковы: до 80 с^{-1} на входе в ОД (в зоне максимальной осадки) и в среднем 15 с^{-1} в середине толщины проката (и в среднем по всему ОД).

Поля распределения величины $\bar{\epsilon}_{eq}$ позволяют также сделать некоторые наблюдения. Наиболее интенсивно деформация проходит на входе и выходе из очага деформации в зонах контакта заготовок с инструментом. Протяженность этих зон в каждом случае разная, однако их объемная доля относительно всего геометрического ОД одинакова. Возникновение столь показательных X-образных картин распределения $\bar{\epsilon}_{eq}$ связано с характером течения металла и сопутствующего развития сдвиговых деформаций на данных участках.

В ряде исследований [18; 19] приводятся утверждения о наличии закономерности адгезии поверхностей слоистого проката, обладающих существенно разной прочностью (твердостью). Из них следует, что высокая разница в прочности кон-

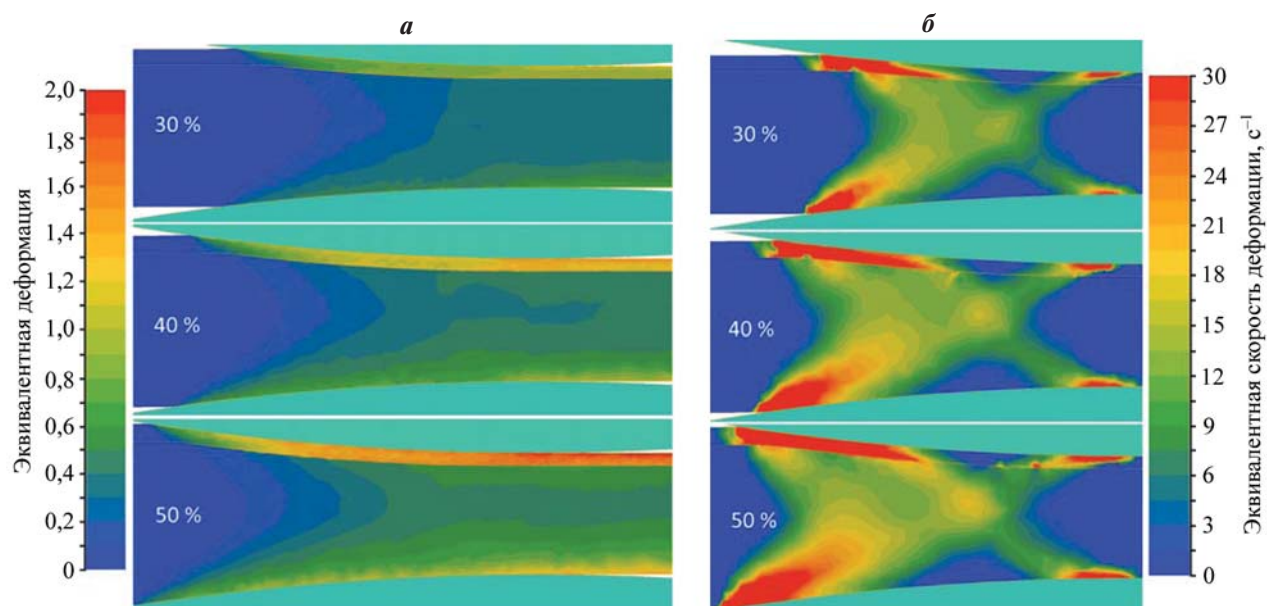


Рис. 6. Поля распределения эквивалентной деформации (а) и скорости деформации (б) в ОД при разных значениях относительного обжатия

Fig. 6. Distribution fields of equivalent strain (а) and strain rate (б) in the deformation zone at different values of strain

тактирующих поверхностей соединяемых листов способствует неравномерному течению металла заготовок внутри очага деформации относительно друг друга. Таким образом возникают дополнительные касательные напряжения между слоями, снижающие эффект от работы нормальных напряжений и, как результат, препятствующие образованию крепкого сварного соединения в ОД. Так же, принимая во внимание «пленочную» теорию соединения металлов, можно предположить, что

высокая прочность поверхностей соединяемых листов будет способствовать более эффективному разрушению оксидных пленок при деформации и соединению образованных ювенильных участков.

На рис. 7 показано изменение сопротивления деформации (σ) основного (P1) и плакирующего (P2) слоев вдоль очага деформации. Сопротивление деформации в QForm рассчитывается как распределение значений σ (напряжения течения), заданных в свойствах материала, в зависимости от

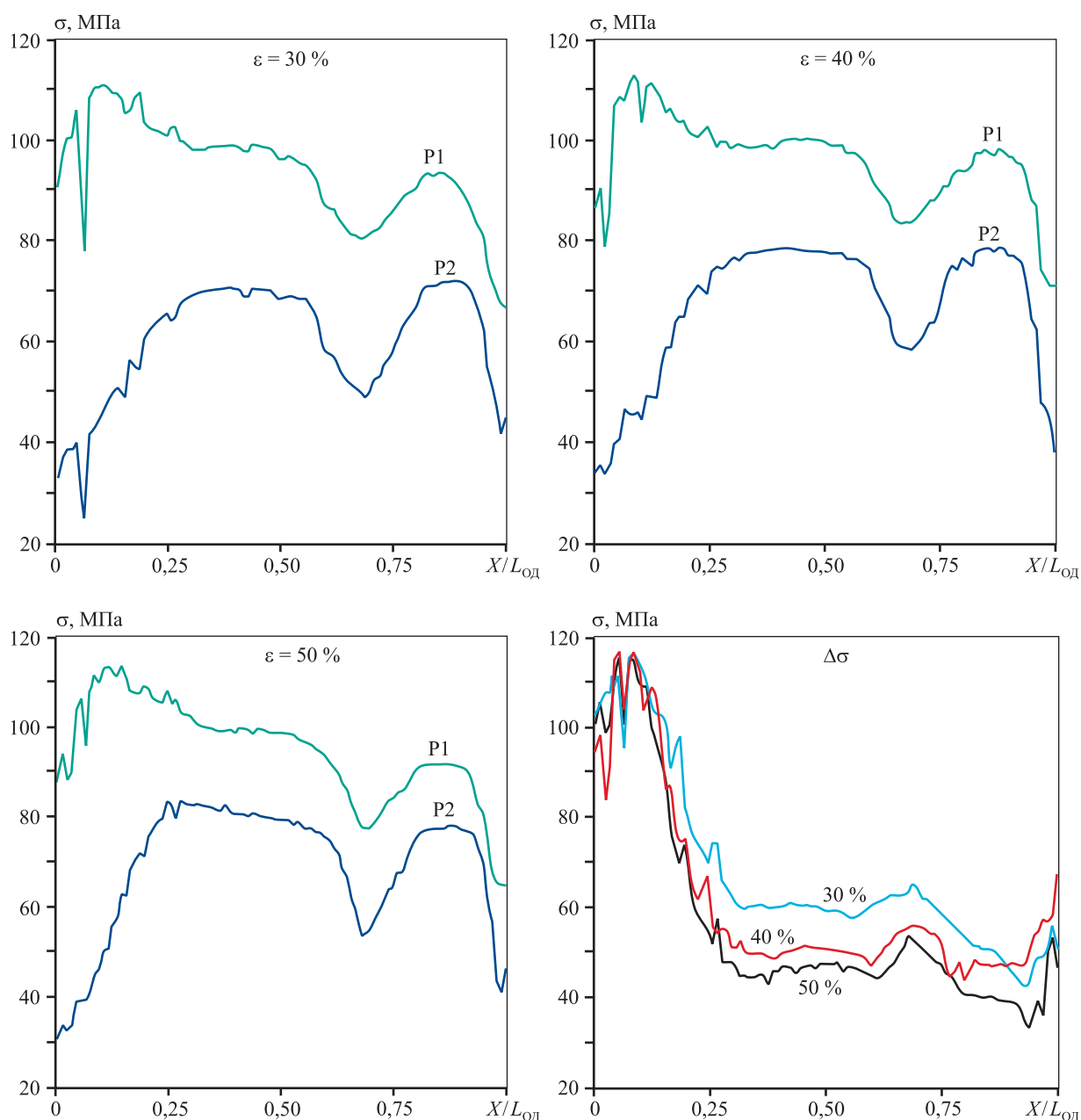


Рис. 7. Изменение сопротивления деформации основного (P1) и плакирующего (P2) слоев и разность их сопротивления деформации ($\Delta\sigma$) вдоль длины очага деформации

Fig. 7. Change in the flow stress of the base (P1) and cladding (P2) layers and the difference in their flow stresses ($\Delta\sigma$) along the length of the deformation zone

эквивалентной деформации, скорости деформации и температуры. Следует отметить, что длина ОД относительно оси X унифицирована для всех рассматриваемых случаев, однако его реальная геометрическая длина так же, как и время контакта под действием усилия прокатки, с каждым увеличением относительного обжатия на 10 % возрастает на ~15 %. Из графиков видно, что сопротивление деформации основного слоя слабо меняется в зависимости от величины обжатия и в среднем составляет 100 МПа, а в случае плакирующего слоя оно подвержено влиянию обжатия сильнее: ~70 МПа при $\epsilon = 30\%$ и ~80 МПа при $\epsilon = 40$ и 50 %.

Рост величины σ обусловлен закономерным ростом ϵ_{eq} с увеличением обжатия, а равные значения σ при $\epsilon = 40$ и 50 % объясняются большим охлаждением плакирующего слоя при $\epsilon = 40\%$, что четко прослеживается на рис. 4. Во всех рассматриваемых случаях на длине очага деформации 0,65–0,70 можно отметить снижение значений σ примерно на 25 % и последующее их восстановление до предыдущего уровня, который сохраняется вплоть до выхода металла из валков. Данный факт объясняется прохождением трассируемых точек области с относительно низкой эквивалентной скоростью пластической деформации (синие области на рис. 6, б), а также общим уменьшением на этом участке действующих нормальных и касательных напряжений (σ_{xx} и σ_{zz} соответственно). Сопоставляя разность в значениях сопротивления деформации поверхностей каждого слоя ($\Delta\sigma$), отмечается планомерное их снижение с увеличением относительной деформации, что очевидно: наименьшая величина $\Delta\sigma$ достигается при обжатии в 50 %. Из

данных графиков также можно вывести, что достижение идентичности прочности поверхности слоев обеспечено упрочнением плакирующего слоя с одной стороны и разупрочнением основного слоя вследствие разогрева с другой.

Совокупность параметров процесса прокатки, имеющих место при совместной деформации двух заготовок и характеризующихся неоднородностью по длине и высоте ОД, таких как температура, скорость течения, скорость деформации, прочность поверхностей слоев и др., приводит к росту действующих на границе слоев касательных напряжений. Для оценки их влияния на формирование соединения композита использовали стандартные подпрограммы QForm — «Давление» и «Трение», рассчитывающие величины нормального напряжения давления (σ_d) и касательного напряжения трения (τ_t).

На рис. 8, а показано изменение напряжения трения вдоль очага деформации. Очевидно, что величина τ_t в каждой точке ОД и в каждом рассмотренном случае может отличаться от представленной ввиду подверженности множеству слабо контролируемых факторов контактного взаимодействия двух заготовок при совместной деформации. Неоспоримым остается характер полученных картин распределения данного вида напряжений вдоль ОД, идентичный таковому при прокатке с разной величиной ϵ . Так, можно отметить, что τ_t с момента входа металла в очаг деформации и по достижении им значения 0,1 по длине ОД почти не изменяется, что связано с отсутствием пластической деформации основного слоя на данном участке. Затем по мере продвижения вдоль ОД воз-

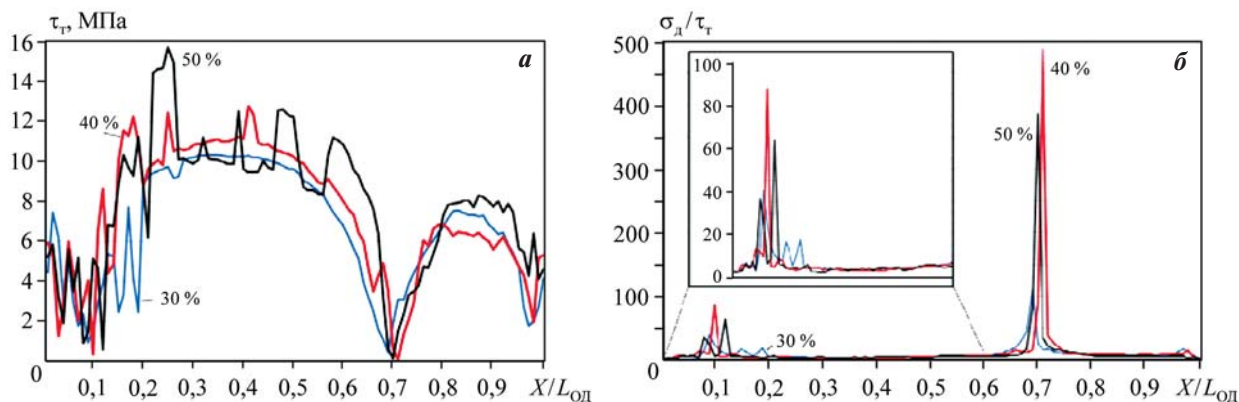


Рис. 8. Изменение вдоль очага деформации касательных напряжений между слоями проката (а) и отношения нормального напряжения к касательному (б)

Fig. 8. Variation along the deformation zone of tangential stresses between rolled layers (а) and the ratio of normal stress to tangential stress (б)

растает неоднородность скоростей деформации и пластического течения слоев, что приводит к росту τ_t . Приближаясь к нейтральному сечению ОД, уровень напряжений плавно снижается, стремясь к нулю, и после снова демонстрирует рост.

Характер изменения действующих нормальных напряжений вдоль очага деформации более равномерен. Он колеблется от 150 МПа на входе в ОД до 225 МПа на выходе. Это прослеживается и на графике отношения σ_d/τ_t (рис. 8, б). Как видно по кривым, это отношение на $>70\%$ длины ОД составляет 5, что свидетельствует о хороших условиях для формирования межслойной связи в целом. В каждом рассмотренном случае на кривых можно отметить два характерных пика — на длинах ОД 0,1 и 0,7. Первый пик символизирует начало образования сварного соединения слоев, сопряженное со стартом пластической деформации основного слоя, второй — связан с улучшением условий контактного взаимодействия на данном участке, а именно падением скорости деформации и сопутствующим снижением τ_t до нуля. Можно считать, что в данной точке происходит наибольшая работа по соединению слоев под действием нормальных напряжений.

Обсуждение результатов моделирования

На рис. 9 показано изменение скорости движения трассируемых точек, расположенных на контакте с валком, на межслойной границе и на $1/2$ толщины композита при прокатке с $\varepsilon = 40\%$. Кривые представляют собой типичную для процесса продольной прокатки картину, позволяющую провести границу зон отставания и опережения, расположенную на 0,65 от длины ОД. При этом отмечаемые на рис. 7 и 8 резкие изменения

в значениях проявляют себя на длине очага 0,70. Это объясняется существенной неравномерностью в распределении скорости течения металла по высоте ОД, что видно на полях в заготовке на рис. 9. Можно отметить, что зона прилипания имеет I-образную форму и ее центр (нейтральное сечение) слегка наклонен, что обусловлено прокаткой разнородных металлов и, соответственно, разными значениями крутящего момента на верхнем и нижнем валках.

Таким образом, характер пластического течения металла в очаге деформации оказал наиболее существенное влияние на результаты, приведенные в предыдущем разделе. Так, под его влиянием образованы зоны с низкими значениями скорости деформации, которые способствовали снижению сопротивления деформации обоих слоев. В этой же точке напряжения трения равны нулю.

Полученные результаты моделирования плакирования при разных величинах обжатия неоднозначны. С одной стороны, увеличение степени деформации послужило упрочнению плакирующего слоя, тем самым существенно снизив отношение сопротивления деформации основного слоя к плакирующему (σ_{p1}/σ_{p2}) с 3 до 1,5, с другой — влияние степени деформации слабо отразилось на действующих вдоль оси прокатки напряжениях трения. Это позволяет утверждать, что влияние контактного и межслойного трения в условиях тонколистовой прокатки несущественно, и успех соединения слоев металлов в данном случае гарантируется действием нормальных напряжений, обеспечиваемых повышением степени деформации.

В целом сравнение полученных результатов исследования с элементами классической теории

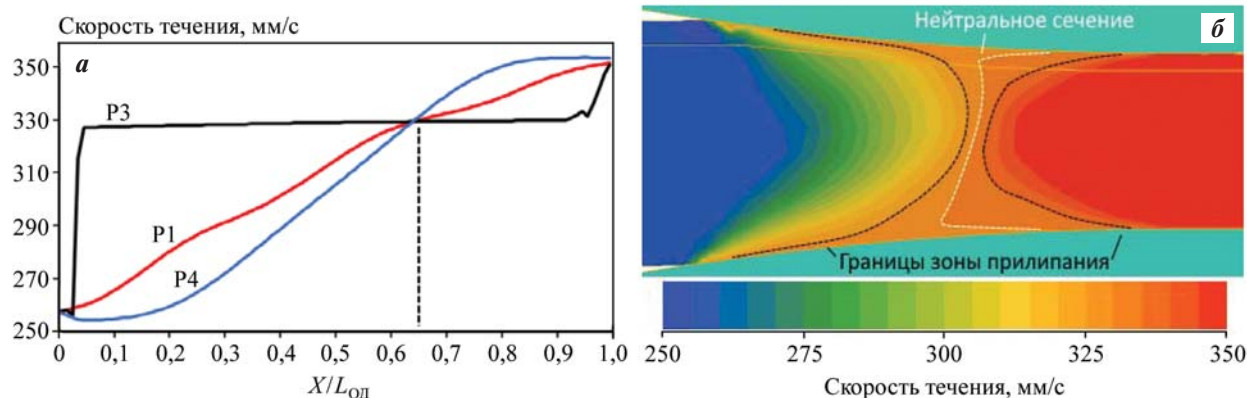


Рис. 9. Скорость движения трассируемых точек вдоль оси X (а) и поля скорости течения в очаге деформации (б)

Fig. 9. Velocity of traced points along the X -axis (a) and flow velocity fields in the deformation zone (b)

продольной прокатки [20–23] и современными расчетными и экспериментальными результатами [24–29] позволяет сделать вывод об адекватности построенной модели и эффективности примененных расчетных методик и программного комплекса.

Выводы

1. С применением программного комплекса КЭ-моделирования QForm выполнена симуляция процесса плакирования экспериментального сплава Al–2%Cu–2%Mn технически чистым алюминием при степени относительной деформации 30, 40 и 50 %. Изучены температурно-скоростные и деформационные параметры процесса, напряжения металла слоев вдоль очага деформации.

2. Установлено, что упрочнение плакирующего (более мягкого) слоя происходит интенсивнее с увеличением степени деформации. Эквивалентная деформация в зоне контакта плакирующего слоя с основным при относительном обжатии на 30, 40 и 50 % составила 0,9, 1,25 и 1,6 соответственно. Данный факт способствовал снижению разности сопротивления деформации контактных поверхностей слоев проката.

3. При изучении особенностей контактного взаимодействия поверхностей слоистого проката установлены характерные области на длине очага деформации 0,1 и 0,7 относительно оси X, которые характеризуются превалированием действия нормальных напряжений над касательными. Возникновению данных областей способствовало неравномерное течение металла в очаге, вызванное разницей в деформационных характеристиках материалов основного и плакирующего слоев.

4. Полученные расчетные значения нормальных и касательных напряжений между слоями заготовок вдоль очага деформации позволяют предположить, что их сцепление во всех рассматриваемых случаях произойдет по всей длине проката, однако прочность сцепления во всех случаях будет отличаться.

Список литературы/References

- Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия, 1980. 255 с.
- Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Optimization

of phase composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;583:206–213.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.202>

- Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O. Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of commercial AA2219 and model Al–2 wt.%Mn–2 wt.%Cu cold rolled alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;864:158823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158823>
- Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: Understanding, performance, and testing. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 752 p.
- Зарапин Ю.Л., Чиченев Н.А., Чернилевская Н.Г. Производство композиционных материалов обработкой давлением. Последние достижения. М.: Металлургия, 1991. 351 с.
- Зиновьев А.В., Колпашиников А.И., Полухин П.И., Глебов Ю.П., Пирязев Д.И., Горохов В.С., Галкин А.М. Технология обработки давлением цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1992. 512 с.
- Khan H.A., Asim K., Akram F., Hameed A., Khan A., Mansoor B. Roll bonding processes: State-of-the-Art and future perspectives. *Metals*. 2021;11:1344. <https://doi.org/10.3390/met11091344>
- Li Z., Rezaei S., Wang T., Han J., Shu X., Pater Z., Huang Q. Recent advances and trends in roll bonding process and bonding model: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2023;36(4):36–74. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2022.07.004>
- Кобелев А.Г., Лысак В.И., Чернышев В.Н., Кузнецов Е.В. Материаловедение и технология композиционных материалов: Учебник для вузов. М.: Интермет Инжениринг, 2006. 368 с.
- Shatalov R.L., Kulikov M.A. Influence of outer parts of a strip on the deformation and force parameters of thin-sheet rolling. *Metallurgist*. 2020;64:687–698. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-01045-1>
- Shatalov R.L., Maksimov E.A. Development and application of the theory of rigid ends in thin-sheet rolling. *Metallurgist*. 2021;64:1035–1042. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01084-2>
- Rao K.P., Doraivelu S.M., Gopinathan V. Flow curves and deformation of materials at different temperatures and strain rates. *Journal of Mechanical Working Technology*. 1982;6(1):63–88. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(82\)90020-1](https://doi.org/10.1016/0378-3804(82)90020-1)
- Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1983. 352 с.

14. Aksöz S., Ocak Y., Maraşlı N., Çadiri E., Kaya H., Böyük U. Dependency of the thermal and electrical conductivity on the temperature and composition of Cu in the Al based Al–Cu alloys. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2010;34(8):1507–1516.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.07.015>
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
16. QForm. Версия 10.3. Windows. М.: ООО «Квантор-форм», 2023.
17. Власов А.В., Стебунов С.А., Евсюков С.А., Биба Н.В., Шитиков А.А. Конечно-элементное моделирование технологических процессовковки и объемной штамповки: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. 383 с.
18. Qin Q., Zhang D., Zang Y., Guan B. A simulation study on the multi-pass rolling bond of 316L/Q345R stainless clad plate. *Advances in Mechanical Engineering*. 2015;7(7).
<https://doi.org/10.1177/1687814015594313>
19. He Z., Chu Z., Shuang Y., Gou Y. The Bonding mechanism and experimental verification of pilger hot rolling clad tube. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020;2020:2689370.
<https://doi.org/10.1155/2020/2689370>
20. Колпашников А.И. Прокатка листов из легких сплавов. М.: Металлургия, 1970. 232 с.
21. Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки: Учебник для студентов машиностроительных и металлургических вузов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
22. Полухин П.И., Зиновьев А.В., Полухин В.П., Буров А.В., Шевелкин С.Д. Повышение качества полосу из цветных металлов и сплавов. Алма-Ата: Наука, 1982. 288 с.
23. Ковалев С.И., Корягин Н.И., Ширков И.В. Напряжения и деформации при плоской прокатке. М.: Металлургия, 1982. 256 с.
24. Kebriaei R., Vladimirov I.N., Reese S. Joining of the alloys AA1050 and AA5754 — Experimental characterization and multiscale modeling based on a cohesive zone element technique. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014;214(10):2146–2155.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.03.014>
25. Bambach M., Pietryga M., Mikloweit A., Hirt G. A finite element framework for the evolution of bond strength in joining-by-forming processes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014;214(10):2156–2168.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.03.015>
26. Frolov Y., Nosko M., Samsonenko A., Bobukh O., Re-mez O. Roll bonding of Al-based composite reinforced with C10 steel expanded mesh inlay. *Metals*. 2021;11:1044.
<https://doi.org/10.3390/met11071044>
27. Frolov Y., Bobukh O., Samsonenko A., Nürnberger F. Patterning of surfaces for subsequent roll bonding in a low-oxygen environment using deformable mesh inlays. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2023;7:158. <https://doi.org/10.3390/jmmp7050158>
28. Салиханов Д.Р. Исследование напряженно-деформированного состояния на границе между материалами при прокатке слоистого композита. *Черные металлы*. 2023;9:34–39.
<https://doi.org/10.17580/chm.2023.09.06>
Salikhyanov D.R. Investigation of the stress-strain state at the boundary between materials during rolling of a layered composite. *Chernye Metally*. 2023;9:34–39.
29. Salikhyanov D., Michurov N. Joining of dissimilar aluminum alloys AA5154 and AA2024 by cold roll bonding. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2023;129:255–277.
<https://doi.org/10.1007/s00170-023-12292-2>

Информация об авторах

Александр Николаевич Кошмин — к.т.н., доцент сектора научной деятельности Московского политехнического университета; доцент кафедры обработки металлов давлением Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
<https://orcid.org/0000-0002-4095-1658>
E-mail: koshmin.an@misis.ru

Александр Васильевич Зиновьев — д.т.н., проф., вед. эксперт научного проекта кафедры обработки металлов давлением, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0009-0004-6776-7414>
E-mail: zinovyew@gmail.com

Станислав Олегович Черкасов — инженер научного проекта кафедры обработки металлов давлением, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0001-5248-501X>
E-mail: cherkasov.so@misis.ru

Кирилл Андреевич Цыденов — инженер научного проекта кафедры обработки металлов давлением, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0002-9290-4925>
E-mail: kirillcydenov@yandex.ru

Information about the authors

Aleksander N. Koshmin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Scientific Activity Sector of Moscow Polytechnic University; Associate Professor of Metal Forming Department of National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).
<https://orcid.org/0000-0002-4095-1658>
E-mail: koshmin.an@misis.ru

Aleksander V. Zinoviev — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Senior Expert of Metal Forming Department, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0009-0004-6776-7414>
E-mail: zinovyew@gmail.com

Stanislav O. Cherkasov — Engineer of Metal Forming Department, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0001-5248-501X>
E-mail: cherkasov.so@misis.ru

Kirill A. Tsydenov — Engineer of Metal Forming Department, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0002-9290-4925>
E-mail: kirillcydenov@yandex.ru

Вклад авторов

А.Н. Кошмин — написание статьи, методология.

А.В. Зиновьев — концептуализация, рецензирование статьи.

С.О. Черкасов — моделирование, обработка результатов.

К.А. Цыденов — эксперимент, обсуждение результатов.

Contribution of the authors

A.N. Koshmin — manuscript writing, methodology.

A.V. Zinoviev — conceptualization, manuscript review.

S.O. Cherkasov — simulation, results processing.

K.A. Tsydenov — experiment, results discussion.

Статья поступила в редакцию 12.02.2024, доработана 18.04.2024, подписана в печать 25.04.2024

The article was submitted 12.02.2024, revised 18.04.2024, accepted for publication 25.04.2024

УДК 620.193.2, 621.793

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-87-96>

Научная статья

Research article



Высокоэнтروпийные покрытия Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью, полученные электроискровым легированием в вакууме

М.Н. Фатыхова, К.А. Купцов, А.Н. Шевейко, А.Р. Гизатуллина,
П.А. Логинов, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Мария Николаевна Фатыхова (mariya.antonyuck@ya.ru)

Аннотация: Высокоэнтропийные покрытия представляют большой интерес для защиты стальных изделий, используемых в прибрежной и морской инфраструктуре, от коррозионного и трибокоррозионного воздействия. В данной работе исследованы свойства средне- и высокоэнтропийных покрытий Fe–Co–Cr–Ni–(Cu), полученных методом электроискрового легирования в вакууме. Показано, что покрытия толщиной до 30 мкм с различным содержанием меди характеризуются структурой однофазного твердого раствора с ГЦК-решеткой и плотной, однородной морфологией. Выявлено, что введение 14 ат.% Cu положительно влияет на коррозионную стойкость, смещая потенциал коррозии до 100 мВ. В условиях трения в искусственной морской воде добавление меди также улучшает трибокоррозионные свойства, повышая потенциал коррозии во время трения до –165 мВ. Это обусловлено гальваническим осаждением растворенной меди на изношенные части покрытия, что также положительно сказывается на коэффициенте трения, снижая его с 0,37 до 0,26. Полученные покрытия Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) обладают высокой износостойкостью на уровне $(5,6 \div 9,6) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Результаты исследования подтверждают перспективность их использования в условиях трения и коррозии.

Ключевые слова: электроискровое легирование, покрытия, морская вода, электрохимия, износостойкость, коррозионная стойкость, трибокоррозия.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10104-П.

Для цитирования: Фатыхова М.Н., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Гизатуллина А.Р., Логинов П.А., Штанский Д.В. Высокоэнтропийные покрытия Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью, полученные электроискровым легированием в вакууме. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):87–96.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-87-96>

High-entropy Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) coatings with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance obtained by vacuum electrospark deposition

M.N. Fatykhova, K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, A.R. Gizatullina, P.A. Loginov, D.V. Shtansky

National University of Science and Technology “MISIS”
4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Mariya N. Fatykhova (mariya.antonyuck@ya.ru)

Abstract: High-entropy coatings are highly promising for protecting steel parts in coastal and marine infrastructure from corrosion and tribocorrosion. This study examines the properties of medium- and high-entropy Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) coatings produced by vacuum

electrospark deposition. The coatings, with thicknesses of up to 30 μm and varying copper content, exhibit a single-phase solid solution structure with an FCC lattice and a dense, homogeneous morphology. The addition of 14 at.% Cu was found to enhance corrosion resistance, shifting the corrosion potential to 100 mV. In friction conditions within artificial seawater, the inclusion of copper also improved tribocorrosion properties, raising the corrosion potential during friction to -165 mV. This improvement is attributed to the galvanic deposition of dissolved copper on the worn areas of the coating, which also reduces the friction coefficient from 0.37 to 0.26. The Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) coatings demonstrate high wear resistance, ranging from 5.6 to $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The findings confirm the potential of these coatings for applications in environments subject to both friction and corrosion.

Keywords: electrospark deposition, coatings, seawater, electrochemistry, wear resistance, corrosion resistance, tribocorrosion.

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-79-10104-П

For citation: Fatykhova M.N., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Gizatullina A.R., Loginov P.A., Shtansky D.V. High-entropy Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) coatings with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance obtained by vacuum electrospark deposition. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):87–96. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-87-96>

Введение

В контексте активного использования морских ресурсов вопросы качества и продолжительности службы инженерного оборудования становятся все более актуальными [1; 2]. Морская вода, являясь агрессивной средой, способствует развитию коррозии металлических деталей в процессе их эксплуатации [3; 4]. Большинство подвижных элементов морского и прибрежного оборудования, включая насосы, подшипники, клапаны, гребные винты, шестерни и т.д., подвергаются синергетическому воздействию износа и коррозии в морской воде — процессу, известному как трибокоррозия. Это неизбежно ускоряет повреждение и деградацию механических узлов трения, сокращая время их эксплуатации [5–8]. Кроме того, детали, длительное время находящиеся в контакте с морской водой, подвержены биообрастанию — зарастанию поверхности микроорганизмами, которые вызывают микробиологическую коррозию (МБК) [9]. В результате сокращается срок службы и увеличивается энергопотребление инженерного оборудования [10].

Нержавеющие стали с повышенным содержанием хрома (до 18 мас.%) широко применяются для деталей морского оборудования из-за образования поверхностной оксидной пленки, состоящей из Cr_2O_3 , позволяющей снижать коррозионное воздействие на поверхность. Недавно был открыт новый тип материалов — высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые содержат пассивирующиеся элементы, такие как Cr, Ni, Mo и др., обладают лучшими коррозионными и трибокоррозионными характеристиками в агрессивных условиях (морская вода, кислоты) по сравнению с обычными сплавами [11; 12]. Известно, что медь оказывает значительное влияние на МБК и биообрастание, подавляя рост и размножение микроорганизмов, участвующих в этих процессах [13; 14]. Однако вве-

дение Cu в многокомпонентные покрытия на основе Fe–Co–Cr–Ni может привести к структурным неоднородностям, например образованию двухфазной структуры *fcc/bcc* или к сегрегации Cu, что приводит к формированию зон, богатых и обедненных медью, и, как следствие, к более интенсивной локальной коррозии [15].

Перспективным использованием коррозионно-стойких высокоэнтропийных сплавов является нанесение их в качестве покрытий [16]. С экономической точки зрения стоимость объемных ВЭС, полученных методом дуговой плавки или литья, выходит достаточно высокой, учитывая добавки дорогостоящих легирующих элементов. Однако нанесение покрытий позволяет решить эту проблему. На сегодняшний момент покрытия на основе ВЭС получают методами лазерной наплавки [17; 18], электроискрового осаждения [12; 19], магнетронного распыления [20] и т.д.

Электроискровое легирование (ЭИЛ) в вакууме является перспективным способом получения износ- и коррозионно-стойких покрытий на различных сталях [21], позволяющим наносить «толстые» покрытия (до 200 мкм) с высокой адгезионной прочностью благодаря процессу микросварки между материалом электрода и подложкой во время нанесения. Дополнительные преимущества ЭИЛ включают его простоту, возможность локальной обработки крупных деталей и легкую автоматизацию процесса.

С целью улучшения качества поверхности и повышения эффективности электроискрового легирования процесс реализуется в вакууме, что способствует увеличению смачиваемости поверхности расплавом [22]. Этот эффект связан с одновременным протеканием двух параллельных процессов — импульсного катодно-дугового испарения электрода, инициированного искровым

пробоем, и классического массопереноса материала электрода на подложку.

Целью данной работы являлась разработка защитных покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu с различным содержанием меди методом вакуумного электроискрового легирования для обеспечения защиты стальных изделий от коррозионного и трибокоррозионного воздействий при эксплуатации в морской воде.

Материалы и методы исследований

Нанесение покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x с различным содержанием меди осуществляли методом электроискрового легирования в вакууме [12]. В качестве подложек использовали диски диаметром 30 мм из стали 30X13. Электроды разных составов, ат. %: Fe₂₅–Co₂₅–Cr₂₅–Ni₂₅, Fe₂₀–Co₂₀–Cr₂₀–Ni₂₀–Cu₂₀ и Fe_{17,5}–Co_{17,5}–Cr_{17,5}–Ni_{17,5}–Cu₃₀, были получены методами порошковой металлургии из элементных металлических порошков на прессе горячего прессования (ГП) DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия) при температуре 950 °С, давлении 35 МПа и изобарической выдержке 3 мин [20].

В процессе нанесения покрытий давление в вакуумной камере поддерживали на уровне 20 Па, скорость вращения электрода составляла 1000 об/мин, шаг и скорость сканирования — соответственно 0,5 мм и 500 мм/мин. Для обеспечения высокой сплошности покрытий после каждого цикла обработки направление сканирования менялось на перпендикулярное.

Всю серию покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x наносили с использованием электроискрового генератора Alier 303 metal (Молдова) при следующих технологических параметрах: амплитуда тока импульса 120 (± 20 %) А, частота импульсов 1600 (± 20 %) Гц и их длительность 40 (± 20 %) мкс. Время нанесения каждого покрытия составляло 15 мин.

Исследование морфологии, элементного и фазового составов покрытий осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром NORAN («Thermo Scientific», США), а также рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance («Bruker», Германия).

Исследование электрохимических свойств покрытий проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC Pro MF (Россия).

В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения — широко применяемый из-за своей простоты, надежности и повторяемости результатов Ag/AgCl-электрод. Перед проведением экспериментов поверхность покрытий покрывали токопроводящим лаком для исключения воздействия материала подложки на электрохимические параметры. Площадь рабочей поверхности составляла 1 см².

Стойкость покрытий к трибокоррозионному воздействию оценивали с помощью трибометра Tribometer («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного специальной трехэлектродной ячейкой, позволяющей регистрировать электрохимический потенциал коррозии в процессе трибологических испытаний по схеме шарик–диск. Испытания проводили в искусственной морской воде при нагрузке 5 Н, дистанции 500 м и скорости скольжения 10 см/с. В качестве контртела использовали шарик из оксида алюминия (Al₂O₃) диаметром 6 мм и шероховатостью 0,8 мкм. Дорожки износа покрытий исследовали методом оптической профилометрии на профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США) [21]. Расчет приведенного износа покрытий проводили по методике, описанной в работе [22].

Твердость покрытий измеряли методом микроиндентирования на их поверхности с помощью автоматического микротвердомера DuraScan 70 («EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH», Австрия) путем расчета среднего значения из 10 измерений. Нагрузка на вдавливание составляла 0,01 Н.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения и соответствующие карты распределения элементов поверхности покрытий, полученных с использованием электродов Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x (x = 0, 20, 30 ат. %), образцы которых далее обозначены как Cu0V, Cu2V и Cu3V соответственно. Все они обладают однородной морфологией без видимых трещин и сколов. Согласно картам распределения основные элементы Fe, Cr и Cu распределены равномерно. В табл. 1 приведен элементный состав покрытий. Видно, что содержание железа в них примерно одинаковое и составляет 39–43 ат. %, в образцах Cu2V и Cu3V содержится 14 и 19 ат. % меди соответственно, и с увеличением ее концентрации количество Cr, Ni и Co уменьшается с 18–21 до 12–16 ат. %.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения попе-

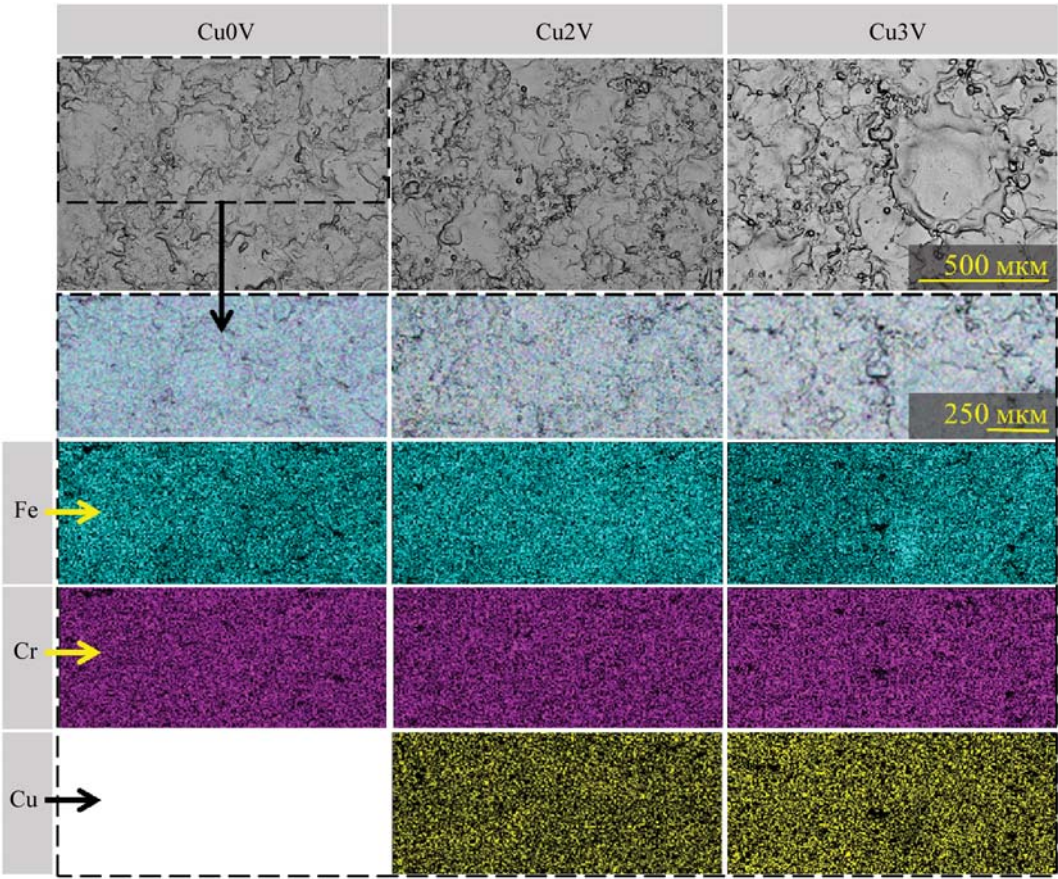


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности и карты распределения элементов на поверхности образцов покрытий Cu0V, Cu2V и Cu3V

Fig. 1. SEM images of the surface and element distribution maps on the surface of Cu0V, Cu2V, and Cu3V coatings

речных шлифов высокоэнтропийных покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x. Все они обладают высокой сплошностью и бездефектной структурой (отсутствие трещин и пор). Распределение Cu по толщине покрытий равномерно с незначительным снижением от поверхности к подложке (рис. 2, б). С увеличением содержания меди в составе покрытий от 0 до 19 ат.% наблюдается уменьшение толщины покрытий с 30 до 21 мкм.

На рис. 3 показаны рентгенограммы покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x. Все образцы имеют одно-

фазную структуру с ГЦК-решеткой на базе твердого раствора всех металлических элементов. Помимо этого, особенностью структуры покрытий является наличие сильной текстуры в направлении (200), связанной с направленной кристаллизацией при затвердевании расплава. С увеличением содержания Cu в составе покрытий наблюдается смещение ГЦК-пигов в сторону меньших углов, связанное с увеличением параметра решетки с 3,570 до 3,582 Å за счет встраивания большего количества меди в кубическую фазу (см. вставку на рис. 3). Отдельных фаз на основе меди не обнаружено, вероятно, вся медь растворилась в основной ГЦК-фазе. Оценка размера кристаллитов по методу Дебая–Шеррера выявила минимальное влияние меди на этот параметр. Так, введение 19 ат.% Cu привело к незначительному снижению размера кристаллитов: с 36 нм (Cu0V) до 34 нм (Cu3V).

Для оценки коррозионной стойкости покрытий были проведены электрохимические испытания в искусственной морской воде, результаты

Таблица 1. Элементный состав покрытий

Table 1. Elemental composition of coatings

Образец покрытия	Содержание, ат.%				
	Fe	Co	Cr	Ni	Cu
Cu0V	43	18	21	18	–
Cu2V	43	11	19	13	14
Cu3V	39	12	16	14	19

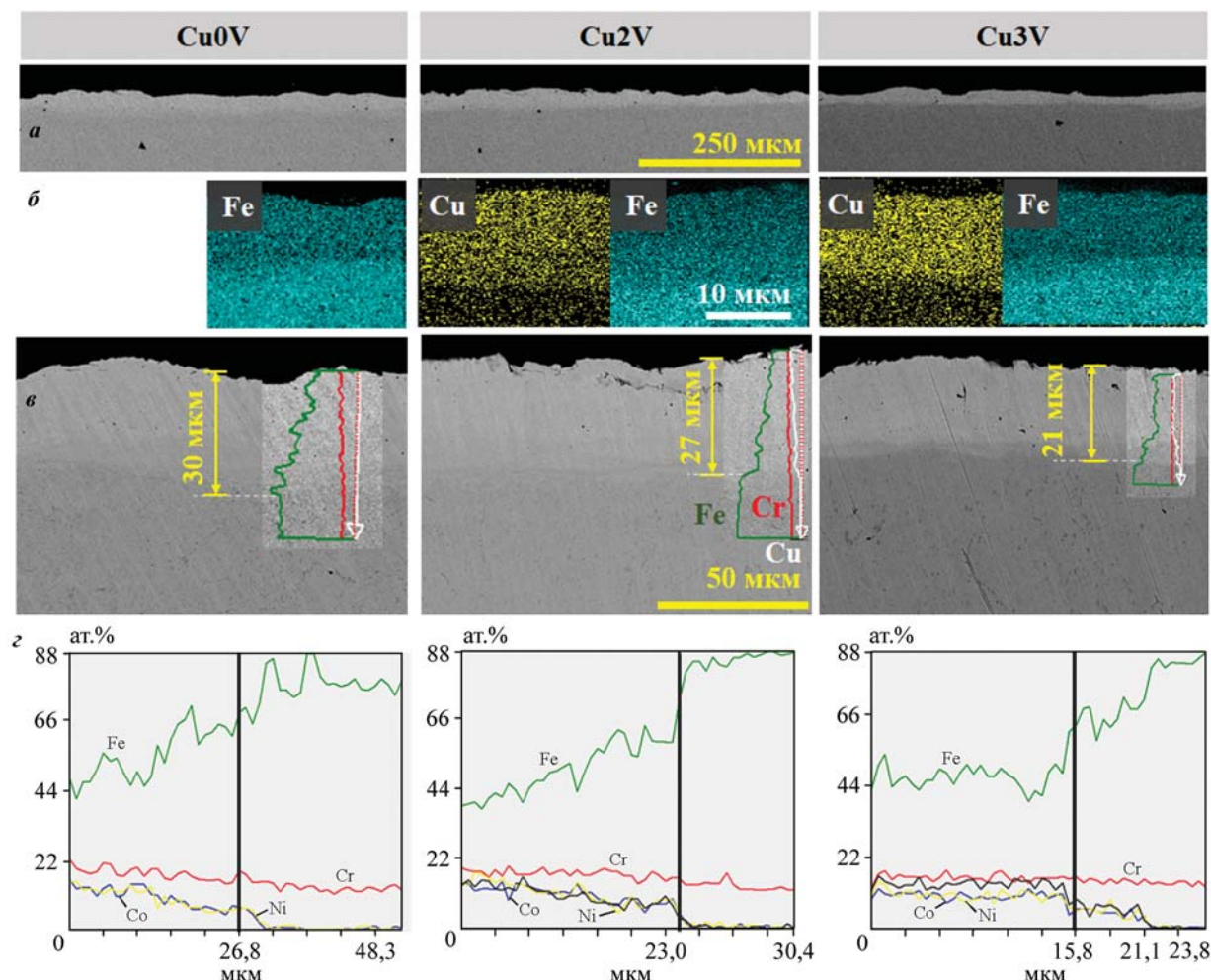


Рис. 2. СЭМ-изображения шлифов покрытий Cu0V, Cu2V и Cu3V (*a*, *в*), карты распределения Cu и Fe (*б*) и профили распределения элементов (*г*) по толщине покрытия

Fig. 2. SEM images of cross-sections of Cu0V, Cu2V, and Cu3V coatings (*a*, *в*), Cu and Fe distribution maps (*б*), and element distribution profiles (*г*) across the coating thickness

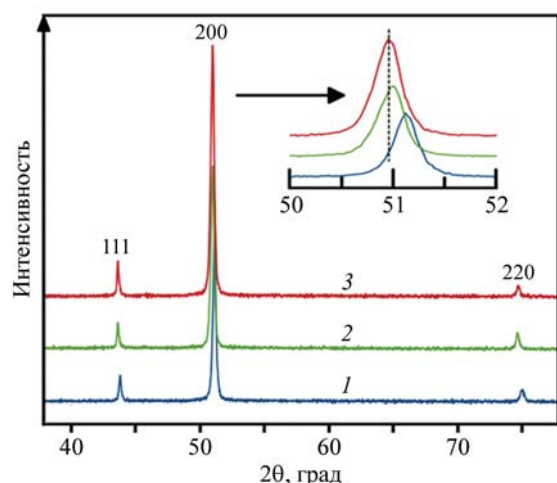


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий Cu0V (1), Cu2V (2), Cu3V (3) и отдельно пика (200)

Fig. 3. XRD patterns of Cu0V (1), Cu2V (2), and Cu3V (3) coatings and the (200) peak at higher resolution

которых представлены на рис. 4. Коррозионный потенциал покрытия Fe–Co–Cr–Ni (обр. Cu0V) составил +20 мВ. Введение 14 ат.% Cu привело к его смещению в положительную сторону до +100 мВ, однако дальнейшее повышение концентрации меди до 19 ат.% вызвало резкое снижение этого показателя до –150 мВ. Интересно, что, несмотря на существенное влияние меди на потенциал коррозии, плотность тока коррозии (ПТК) покрытий практически не менялась и находилась в диапазоне 1–2 мкА/см².

Вероятно, при превышении определенной концентрации меди происходит ее накопление на поверхности по мере растворения железа и других компонентов. Это приводит к появлению отдельных медных частиц, являющихся катодами по отношению к окружающей поверхности. В этом случае появляются гальванические пары на по-

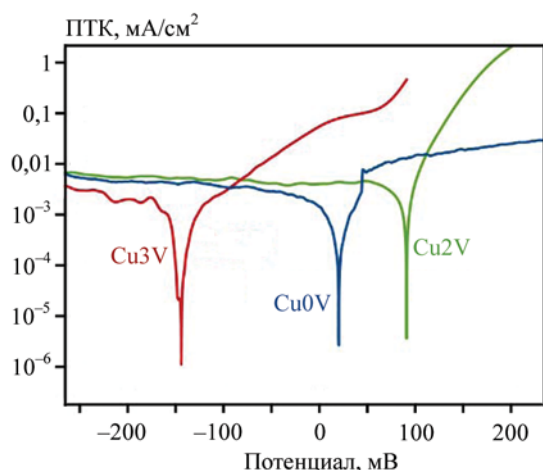


Рис. 4. Кривые зависимости плотности тока коррозии от приложенного потенциала для образцов покрытий с различным содержанием меди

Fig. 4. Corrosion current density versus applied potential for coatings with different copper content

верхности, что приводит к частичной активации металлической основы в непосредственной близости от катодов, что сопровождается сдвигом потенциала нулевого тока в отрицательную сторону. Влияние этих частиц на плотность тока коррозии двояко. С одной стороны, около частиц подложка растворяется более интенсивно, с другой — наличие катодов способствует лучшей пассивации матрицы на более удаленных участках. Наложение этих эффектов приводит к сохранению средней величины ПТК на прежнем уровне, что, однако, не исключает вероятности развития точечной коррозии.

Оценку синергетического эффекта, вызванного одновременным воздействием износа и коррозии, осуществляли с помощью трибокоррозионных испытаний в искусственной морской воде, в ходе ко-

торых регистрировали электрохимический потенциал как в стационарных условиях (без трения), так и во время трения. Результаты экспериментов представлены на рис. 5.

Коэффициент трения базового образца Cu0V монотонно возрастал с 0,3 до 0,37. Введение меди в состав покрытия в количестве 14 ат.% (Cu2V) и 19 ат.% (Cu3V) привело к стабилизации и снижению коэффициента трения до 0,29 и 0,26 соответственно.

С началом трения у всех покрытий происходило резкое падение потенциалов коррозии в отрицательную сторону из-за удаления защитной пассивной пленки с их поверхности. Его значение у образца Cu0V составило -200 мВ, в то время как у покрытий Cu2V и Cu3V во время трения оно не менялось и было -165 мВ, что говорит о более стабильном трибокоррозионном поведении этих образцов.

На рис. 6 показаны СЭМ-изображения, 3D-профили дорожек износа, а также данные ЭДС покрытий Fe–Co–Cr–Ni–Cu_x. Дорожки износа всей серии покрытий имеют схожую морфологию: наблюдается частичный износ шероховатости поверхности (рис. 6, а). Участки между изношенными областями заполнены продуктами износа и коррозии, состоящими в основном из оксидов Fe и Cr, а также остатками компонентов искусственной морской воды (табл. 2).

Особенностью трибологии Cu-содержащих покрытий является накопление меди в дорожках износа (рис. 6, в и табл. 3). Медь концентрируется на гладких участках износа покрытия за счет ее гальванического осаждения. В ходе коррозии и износа часть меди переходит в раствор. При трении в дорожке износа потенциал поверхности падает существенно ниже равновесного потенциала раство-

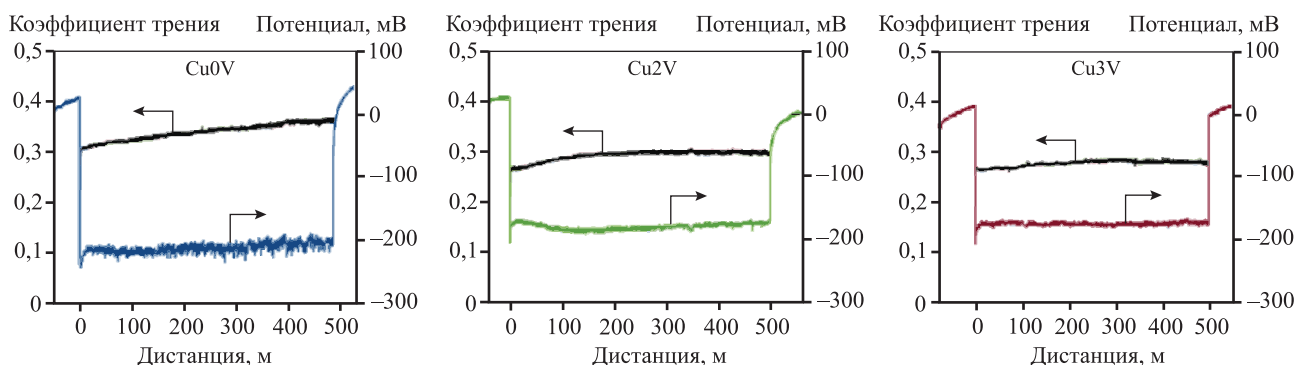


Рис. 5. Результаты трибокоррозионных исследований покрытий в искусственной морской воде

Fig. 5. Tribocorrosion test results of coatings in artificial seawater

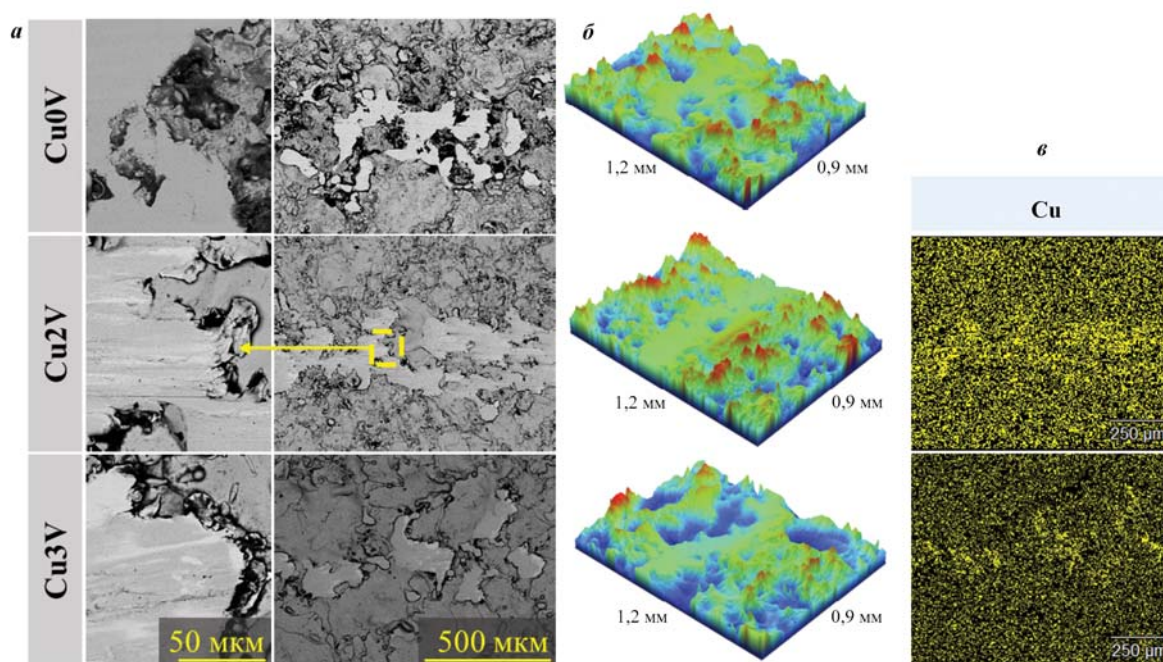


Рис. 6. Дорожки износа образцов покрытий Cu0V, Cu2V и Cu3V

a – СЭМ-изображения дорожек износа при различных увеличениях; **б** – 3D-профили дорожек износа после трибокоррозионных исследований; **в** – карта распределения меди в области дорожек износа

Fig. 6. Wear tracks of Cu0V, Cu2V, and Cu3V coatings

a – SEM images of wear tracks at different magnifications; **б** – wear track 3D profiles after tribocorrosion tests; **в** – Cu distribution maps in the area of wear tracks

Таблица 2. Элементный состав продуктов износа в дорожке износа

Table 2. Elemental composition of wear debris in wear tracks

Образец покрытия	Содержание, ат.%									
	O	C	Mg	Si	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Cu0V	45	25	1	1	1	7	15	3	2	–
Cu2V	45	30	1	1	2	3	12	1	2	5
Cu3V	44	27	1	1	1	5	14	3	2	2

Таблица 3. Состав покрытия и изношенной поверхности дорожки

Table 3. Composition of coating and worn surface of the wear track

Объект исследования	Содержание, ат.%						
	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	O	C
Cu0V	17	40	10	11	—	6	16
Дорожка износа	17	41	11	12	—	6	13
Cu2V	14	32	8	9	9	6	22
Дорожка износа	13	28	10	11	18	5	15
Cu3V	14	33	10	12	15	3	13
Дорожка износа	11	26	9	11	24	5	14

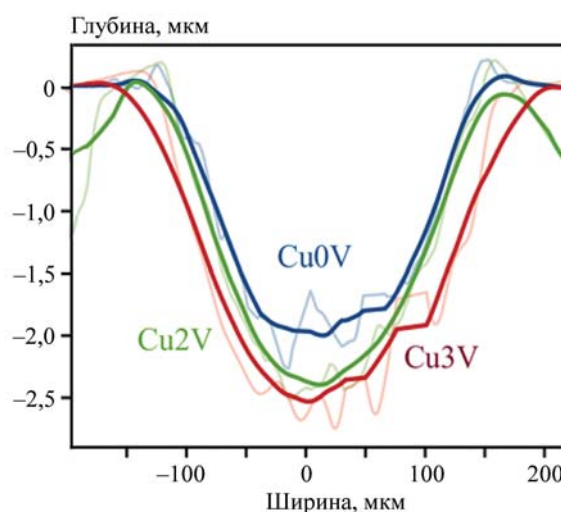


Рис. 7. Профили дорожек износа покрытий

Fig. 7. Profiles of coating wear tracks

рения—осаждения меди в данной среде. При трении на участках с изношенной пассивной пленкой наблюдается наиболее отрицательный потенциал, что приводит к осаждению меди в этих участках. Результатом накопления меди в дорожке износа является снижение коэффициента трения.

Таблица 4. Результаты трибологических испытаний

Table 4. Results of tribological tests

Образец покрытия	Приведенный износ, 10^{-6} мм ³ /(Н·м)	Твердость, ГПа
Cu0V	5,6	2,8
Cu2V	6,3	2,4
Cu3V	9,6	2,3

Для определения приведенного износа покрытий и исключения влияния шероховатости ЭИЛ-покрытий дополнительно были проведены трибологические испытания на образцах с полированной поверхностью. Полученные результаты представлены на рис. 7. Выявлено, что все покрытия обладают высокой износостойкостью, однако с увеличением содержания в них меди износостойкость незначительно снижалась с $5,6 \cdot 10^{-6}$ (Cu0V) до $9,6 \cdot 10^{-6}$ (Cu3V) мм³/(Н·м), как и твердость: от 2,8 (Cu0V) до 2,3 (Cu3V) ГПа, что коррелирует с данными табл. 4.

Выводы

1. Методом электроискрового легирования в вакууме были получены средне- и высокоэнтропийные покрытия Fe–Co–Cr–Ni–(Cu) толщиной до 30 мкм с различным содержанием меди. Они имеют структуру однофазного твердого раствора с ГЦК-решеткой и характеризуются плотной, однородной морфологией.

2. В стационарных условиях введение 14 ат.% Cu положительно повлияло на коррозионную стойкость, существенно сместив потенциал коррозии с +20 до +100 мВ, однако дальнейшее повышение содержания меди до 19 ат.% негативно сказалось на потенциале коррозии, сместив его до –150 мВ. Значения плотности тока коррозии всех покрытий отличались незначительно и находились в диапазоне 1–2 мкА/см².

3. При трении в искусственной морской воде добавка меди также положительно сказалась на трибокоррозионных свойствах покрытий, что позволило повысить потенциал коррозии во время трения с –200 до –165 мВ за счет гальванического осаждения растворенной меди на изношенных частях покрытия. Обратное осаждение меди также положительно влияло на коэффициент трения и привело к его снижению с 0,37 (Cu0V) до 0,26 (Cu3V). Помимо этого, покрытия Fe–Co–

Cr–Ni–(Cu) обладают высокой износостойкостью на уровне $(5,6 \div 9,6) \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м).

Список литературы/References

1. Lu Z., Mao Y., Ren S., Pu J., Fu Z., Fan X., Gao S., Fan J. A novel design of VAlTiCrCu/WC alternate multilayer structure to enhance the mechanical and tribo-corrosion properties of the high-entropy alloy coating. *Materials Characterization*. 2021;176:111115. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2021.111115>
2. Kuruvila R., Kumaran S.T., Khan M.A., Uthayakumar M. A brief review on the erosion-corrosion behavior of engineering materials. *Corrosion Reviews*. 2018;36:435–447. <https://doi.org/10.1515/CORRREV-2018-0022/HTML>
3. Feng Z., Huang J., Guo H., Zhang X., Li Y., Fang B., Li Y., Song G.L., Liu J. A magnetic “Band-Aid” incorporated with Fe₃O₄ NPs modified epoxy binder for in-situ repair of organic coating under seawater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;676:132317. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.132317>
4. Liu Z.X., Li Y., Xie X.H., Qin J., Wang Y. The tribo-corrosion behavior of monolayer VN and multilayer VN/C hard coatings under simulated seawater. *Ceramics International*. 2021;47:25655–25663. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.05.291>
5. Usta O., Korkut E. Prediction of cavitation development and cavitation erosion on hydrofoils and propellers by Detached Eddy Simulation. *Ocean Engineering*. 2019;191:106512. <https://doi.org/10.1016/J.OCEANENG.2019.106512>
6. Shao T., Ge F., Dong Y., Li K., Li P., Sun D., Huang F. Microstructural effect on the tribo-corrosion behaviors of magnetron sputtered CrSiN coatings. *Wear*. 2018; (416–417):44–53. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2018.10.001>
7. Niu D., Zhang X., Sui X., Shi Z., Lu X., Wang C., Wang Y., Hao J., Tailoring the tribo-corrosion response of (CrNbTiAlV)C_xN_y coatings by controlling carbon content. *Tribology International*. 2023;179:108179. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2022.108179>
8. Ma Y., Li Y., Wang F. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in a tropical marine environment. *Corrosion Science*. 2010; 52: 1796–1800. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.022>
9. Wang D., Luo H., Zhao S., Tan J., Liang X., Yang J., Zhou S. Seawater-triggered self-renewable amphiphilic coatings with low water swelling and excellent biofilm prevention properties. *Progress in Organic Coatings*. 2013;175:107351. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.107351>

10. Zhang X., Yu Y., Li T., Wang L., Qiao Z., Liu Z., Liu W. Effect of the distribution of Cu on the tribo-corrosion mechanisms of CoCrFeNiCu_{0.3} high-entropy alloys. *Tribology International*. 2024;193:109401. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2024.109401>
11. Wu P., Gan K., Yan D., Fu Z., Li Z. A non-equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy with excellent anti-corrosion performance and strength-ductility synergy. *Corrosion Science*. 2021;183:109341. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2021.109341>
12. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Sheveyko A.N., Bondarev A. V., Ignatov S.G., Slukin P. V., Dwivedi P., Fraile A., Polcar T., Shtansky D. V. High-entropy Fe–Cr–Ni–Co–(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications. *Surface and Coatings Technology*. 2023;453:129136. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129136>
13. Liu Z., Cui T., Chen Y., Dong Z. Effect of Cu addition to AISI 8630 steel on the resistance to microbial corrosion. *Bioelectrochemistry*. 2023;152:108412. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2023.108412>
14. Zeng Y., Yan W., Shi X., Yan M., Shan Y., Yang K. Enhanced bio-corrosion resistance by Cu alloying in a micro-alloyed pipeline steel. *Acta Metall Sin Engl Lett*. 2022;35(10):1731–1743. <https://doi.org/10.1007/s40195-022-01392-9>
15. Shi Y., Yang B., Liaw P. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review. *Metals*. 2017;7(2):43. <https://doi.org/10.3390/met7020043>
16. Zhang C., Lu X., Zhou H., Wang Y., Sui X., Shi Z.Q., Hao J. Construction of a compact nanocrystal structure for (CrNbTiAlV)N_x high-entropy nitride films to improve the tribo-corrosion performance. *Surface and Coatings Technology*. 2022;429:127921. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127921>
17. Shon Y., Joshi S.S., Katakam S., Shanker Rajamure R., Dahotre N.B. Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior. *Materials Letters*. 2015;142:122–125. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2014.11.161>
18. Jin G., Cai Z., Guan Y., Cui X., Liu Z., Li Y., Dong M., Zhang D. High temperature wear performance of laser-cladded FeNiCoAlCu high-entropy alloy coating. *Applied Surface Science*. 2018;445:113–122. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.03.135>
19. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. Microstructure and corrosion properties of alcoerfeni high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electro-spark process. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2013;44:1767–1778. <https://doi.org/10.1007/S11661-012-1535-4/FIGURES/15>
20. An Z., Jia H., Wu Y., Rack P.D., Patchen A.D., Liu Y., Ren Y., Li N., Liaw P.K. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition. *Materials Research Letters*. 2015;3:203–209. <https://doi.org/10.1080/21663831.2015.1048904>
21. Шевейко А.Н., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов А.Е., Штанский Д.В. Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018;(4):92–103. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103>
Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2018;4:92–103. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103>
22. Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bazlov A.I., Shtansky D.V. Electro-spark deposition of amorphous Fe-based coatings in vacuum and in argon controlled by surface wettability. *Materials Letters*. 2022;318:132195. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132195>

Информация об авторах

Мария Николаевна Фатыхова — к.т.н., мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
<https://orcid.org/0000-0001-6817-5999>

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Константин Александрович Купцов — к.т.н., ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2585-0733>

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Александр Николаевич Шевейко — науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-3704-515X>

E-mail: sheveyko@mail.ru

Альфина Рустемовна Гизатуллина — лаборант-исследователь НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

E-mail: alfina.gizatullina@yandex.ru

Павел Александрович Логинов — к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Порошковая металлургии и функциональные покрытия» НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Дмитрий Владимирович Штанский — д.ф.-м.н., зав. научно-исследовательским центром «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС; гл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0001-7304-2461>

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Information about the authors

Mariya N. Fatykhova — Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST “MISIS”).

<https://orcid.org/0000-0001-6817-5999>

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Konstantin A. Kuptsov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2585-0733>

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Aleksandr N. Sheveyko — Researcher of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-3704-515X>

E-mail: sheveyko@mail.ru

Alfina R. Gizatullina — Research Assistant of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

E-mail: alfina.gizatullina@yandex.ru

Pavel A. Loginov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings of NUST MISIS; Senior Research Scientist of the Laboratory “In situ Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Dmitriy V. Shtansky — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Research Center “Inorganic Nanomaterials” of NUST MISIS; Chief Researcher of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0001-7304-2461>

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Вклад авторов

М.Н. Фатыхова — определение цели работы и концепции исследований, написание текста статьи, подготовка графического материала, проведение микроструктурных исследований, механических и трибокоррозионных испытаний, обсуждение и описание результатов.

К.А. Купцов — определение цели работы и концепции исследований, написание текста статьи, подготовка графического материала, проведение рентгенофазового структурного анализа, обсуждение и описание результатов.

А.Н. Шевейко — проведение и описание электрохимических результатов.

А.Р. Гизатуллина — обсуждение результатов исследований, подготовка графического материала, описание результатов механических испытаний.

П.А. Логинов — изготовление электродов, обсуждение результатов исследований.

Д. В. Штанский — определение цели работы и концепции исследований.

Contribution of the authors

M.N. Fatykhova — defined the research purpose and concept, wrote the article, prepared graphic materials, conducted microstructural studies, mechanical and tribocorrosion tests, and discussed and described the results.

K.A. Kuptsov — defined the research purpose and concept, contributed to writing the article, prepared graphic materials, conducted X-ray phase structural analysis, and participated in discussing and describing the results.

A.N. Sheveyko — conducted and described the electrochemical results.

A.R. Gizatullina — contributed to the discussion of research results, prepared graphic materials, and described the results of mechanical tests.

P.A. Loginov — produced the electrodes and contributed to the discussion of research results.

D.V. Shtansky — defined the research purpose and concept.

Статья поступила в редакцию 15.04.2024, доработана 24.04.2024, подписана в печать 29.04.2024

The article was submitted 15.04.2024, revised 24.04.2024, accepted for publication 29.04.2024