

УДК 622.722:622.343.5'17

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-КОЛЧЕДАНЫХ РУД
С ХЛОРАММОНИЙНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

Н. Л. Медяник, Е. В. Леонтьева, Э. Р. Муллина, О. А. Мишурина

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
E-mail: chem@magtu.ru, просп. Ленина, 38, 455000, г. Магнитогорск, Россия*

Проанализирована возможность переработки лежалых хвостов флотации медно-цинковых колчеданных руд. Рассмотрен ресурсный потенциал и технологические возможности переработки техногенных отходов АО “Учалинский ГОК”. Определен минеральный и химический составы лежалых хвостов флотации. На основании изучения форм минеральных взаимосвязей золота и характера его взаимосвязи с минералами хвостов выявлена неэффективность извлечения ценных компонентов традиционными технологиями. Обоснован выбор термохимической переработки лежалых хвостов с использованием хлораммонийных реагентов для извлечения золота и серебра. По результатам термического анализа установлен механизм термохимического взаимодействия лежалых хвостов флотации с NH_4Cl и смесью $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ и определены рациональная последовательность их переработки с хлораммонийными реагентами и оптимальные температурные диапазоны.

Лежалые хвосты флотации, упорность, хлораммонийные реагенты, эндоэффект, термохимическая переработка, синхронный термический анализ

DOI: 10.15372/FTPRPI20200314

В настоящее время приоритетным направлением развития горно-обогатительных предприятий является комплексная утилизация техногенных отходов, ресурсный потенциал которых в России составляет около 100 млрд т [1, 2]. Вовлечение в переработку техногенных образований позволит не только существенно расширить сырьевую базу предприятий, но и снизить нагрузку на экосистему промышленных зон. Практическое решение данной задачи заключается в разработке эффективных технологий извлечения ценных металлов, базирующихся на глубоком изучении физико-химических и технологических свойств отходов [3].

Перспективными для переработки техногенными георесурсами представляются хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов Южного Урала, содержащие более 100 т золота и 1200 т серебра, не извлеченных при первичной переработке. Данные техногенные георесурсы по содержанию золота и серебра сопоставимы с первичными рудами, что делает их конкурентным минеральным сырьем.

Однако эффективная комплексная переработка техногенного минерального сырья затруднена его упорностью, обусловленной наличием устойчивых ассоциаций минералов, содержащих тонкодисперсное золото, что в свою очередь приводит к низкой продуктивности традици-

онных методов переработки. Имеющиеся технологии извлечения золота и серебра характеризуются значительной стоимостью и длительностью процесса (автоклавное окисление, бактериальное выщелачивание), невысокими технологическими показателями процесса (гравитационное и флотационное обогащение) и значительной экологической опасностью (цианидное вскрытие). Решением данной проблемы может стать разработка комбинированной технологии, включающей термохимическую обработку отходов хлораммонийными реагентами в сочетании с гидрохимическим извлечением драгоценных металлов.

Цель настоящей работы — изучение механизма термического взаимодействия лежалых хвостов флотации (ЛХФ) медно-цинковых колчеданных руд Учалинского горно-обогатительного комбината с хлораммонийными реагентами.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перспективным источником техногенного золотосеребросодержащего сырья являются лежалые хвосты флотации АО “Учалинский ГОК”, объем которых превышает 55 млн т, из них 52 т золота и 770 т серебра. Для обоснования выбора реагентов и рационального способа переработки ЛХФ с целью селективного извлечения золота и серебра целесообразно всестороннее изучение их вещественного состава и технологических свойств.

Установленный количественным рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 минеральный состав лежалых хвостов показывает, что их главный рудный минерал — пирит (50–56%), породные минералы представлены преимущественно кварцем (40–50%).

Исследование качественного и количественного состава лежалых хвостов методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа свидетельствует о том, что основные количественно-массовые элементы хвостов — это железо, сера, кремний, алюминий. Содержание наиболее ценных компонентов составляет: золота — 0.18%, серебра — 0.45%, причем наблюдается неоднородное распределение золота по площади проб. Данные химического анализа проб позволяют сопоставить лежалые хвосты по содержанию золота и серебра (1.7–2.0 и 18.0–19.5 г/т соответственно) с балансовыми медно-цинковыми колчеданными рудами (0.83–3.48 и 16.2–23.9 г/т) [4–6].

Для определения эффективного способа извлечения золота необходимо установить форму его нахождения и характер взаимосвязи с минералами хвостов. По данным фазового анализа (табл. 1), проведенного в соответствии с руководством [7], только 30–31% находится в цианируемой форме (свободное золото и золото в сростках).

ТАБЛИЦА 1. Результаты фазового анализа золота в лежалых отходах

Форма нахождения золота	Содержание, г/т	Содержание, %
В сульфидах	0.89–1.11	52.3–55.5
В цианируемой форме	0.51–0.62	30.0–31.0
В кварце	0.19–0.20	9.5–11.8
Золото в пленках	0.08–0.10	4.0–5.9
Общее содержание	1.70–2.00	100

Упорность к цианированию вызвана тем, что основная доля золота закопсулирована в матрице сульфидов. Нахождение золота в кварце и наличие покровных пленок также обуславливают неэффективность извлечения золота прямым цианированием. Процесс флотации данных хвостов затруднен присутствием гидроксидов железа в пленках, а высокое содержание пирита приводит к снижению эффективности кислотного выщелачивания. Помимо этого, применению методов выщелачивания для переработки лежалых хвостов препятствует и тот факт, что практиче-

ски все золото (96.12 %) и серебро (97.625 %) содержатся в классе $-0.040+0$ мм (табл. 2), что указывает на необходимость использования глубокой термохимической переработки отходов.

ТАБЛИЦА 2. Гранулометрический состав лежалых хвостов

Крупность, мм	Выход, %	Au, г/т	Распределение Au, %	Ag, г/т	Распределение Ag, %
+ 0.5	4.62	< 0.10	0.05	< 4	0.37
-0.5 + 0.071	3.07	0.62	0.95		
-0.071 + 0.040	2.89	1.99	2.88	12.52	2.01
-0.040 + 0	89.42	2.15	96.12	19.66	97.62
Итого	100.00	2.00	100.00	18.00	100.00

Выявленные особенности вещественного состава лежалых хвостов демонстрируют низкую эффективность извлечения из них золота и серебра традиционными методами и указывают на необходимость вскрытия “упорных” ассоциаций термохимическими способами с использованием бесцианидных реагентов, способных перевести упорные сульфидные минералы в водорастворимые соединения. Целесообразным представляется использование хлораммонийных реагентов (хлорида аммония и его смеси с нитратом аммония), которые при невысоких температурах переводят золото и серебро из ассоциаций в легкоизвлекаемые формы.

Для изучения механизма термического взаимодействия и условий вскрытия компонентов лежалых хвостов (пирита, золота, серебра) с хлораммонийными реагентами проведен синхронный термический анализ (совмещенный термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия ТГ-ДТА/ДСК).

Результаты исследования термической стабильности хлорида аммония (рис. 1а) показывают наличие пика фазового превращения со средним эндоэффектом при температуре $193\text{ }^{\circ}\text{C}$ и глубоким эндоэффектом при $301\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая ДСК), который соответствует возгонке вещества и уменьшению его массы (кривая ТГ). Следовательно, температура переработки лежалых хвостов с применением хлорида аммония не должна превышать $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку существенная убыль массы реагента не только увеличит его расход, но и будет препятствовать его полному взаимодействию со вскрываемыми соединениями.

Анализ кривой ДСК нитрата аммония (рис. 1б) свидетельствует о наличии интенсивного пика эндоэффекта в температурном интервале $167\text{--}172\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующего плавлению NH_4NO_3 . Разложению нитрата аммония соответствует глубокий эндотермический эффект при $294\text{ }^{\circ}\text{C}$. Потеря массы вещества при разложении в интервале $200\text{--}305\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 98 % (кривая ТГ).

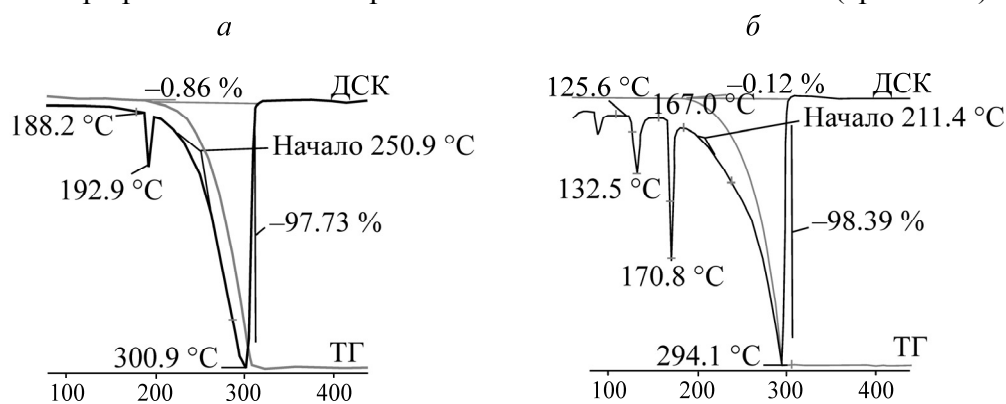


Рис. 1. Термограммы NH_4Cl (а) и NH_4NO_3 (б)

Для обоснования выбора массового соотношения смеси хлорида и нитрата аммония проведен анализ термограмм в соотношениях 1 : 1 и 2 : 1 соответственно (рис. 2а, б), который свидетельствует об отсутствии имеющегося на рис. 1б интенсивного эндотермического эффекта плавления. При этом наблюдается пик эндозффекта 141–148 °С, который подтверждает наличие химического взаимодействия между нитратом и хлоридом аммония в термических условиях с выделением хлора.

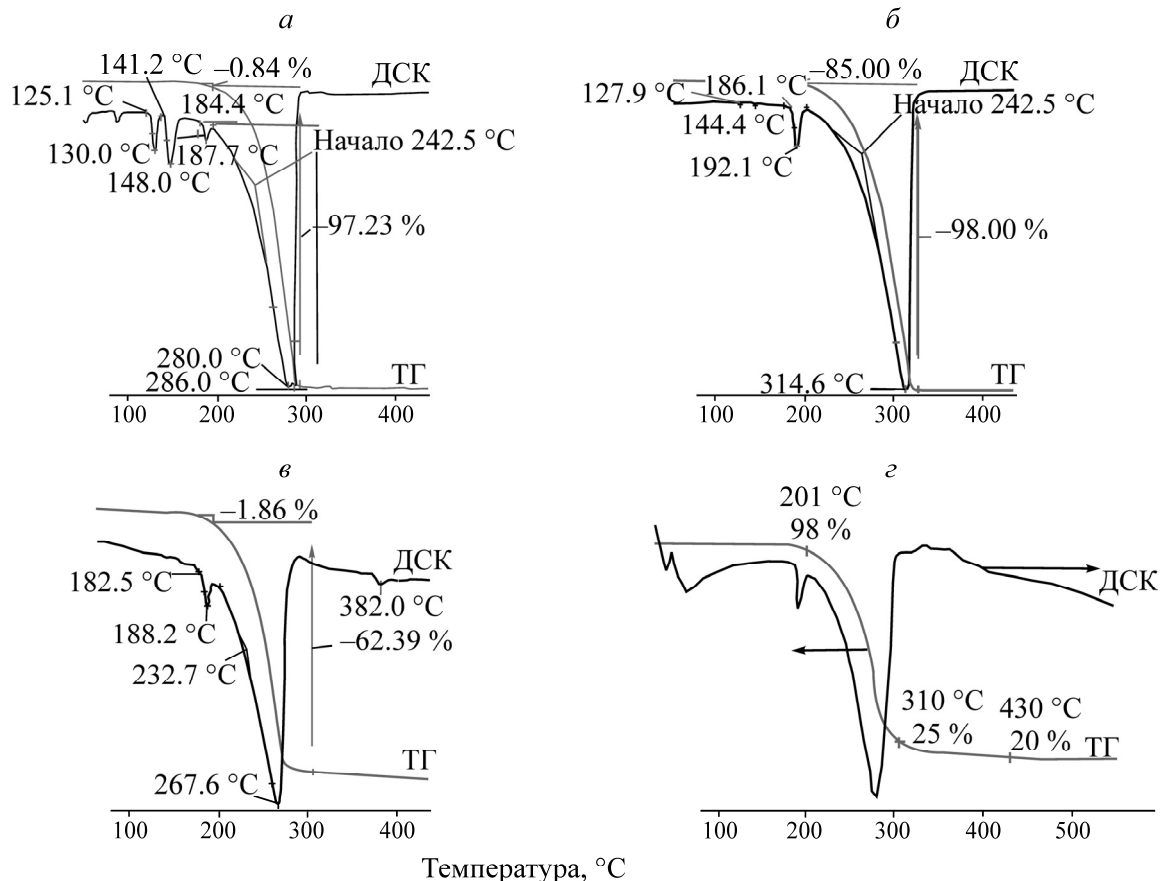


Рис. 2. Термограммы смеси $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NH}_4\text{NO}_3=1:1$ (а); $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NH}_4\text{NO}_3=2:1$ (б); FeS_2 с NH_4Cl в инертной атмосфере (в); FeS с NH_4Cl в присутствии воздуха [9] (г)

Увеличение массовой доли хлорида аммония в смеси (от 1 : 1 до 2 : 1) смещает начальную температуру глубокого эндозффекта с 242.5 до 265.5 °С соответственно. Максимумы эндотермического эффекта для смеси 1 : 1 фиксируются при 280–286 °С, площадь пика составляет 1.01 кДж/г, в смеси 2 : 1 — при 314.6 °С, площадь пика — 1.61 кДж/г. Скорость потери массы уменьшается при увеличении доли хлорида аммония: при 200°С 0.6 и 0.8 % в минуту соответственно. Таким образом, для осуществления реакций хлорирования компонентов ЛХФ целесообразно использовать смесь массового состава $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NH}_4\text{NO}_3=2:1$ при оптимальной температуре 150–250°С.

При нагревании пирита в инертной атмосфере без хлорида аммония при 380 °С наблюдается прирост массы пирита 0.42 % за счет образования окисульфидных соединений. Дальнейший нагрев не приводит к изменению массы и появлению термоэффектов до 553 °С, что согласуется с результатами [8], показывающими, что в атмосфере воздуха около 380 °С отмечается прирост массы пирита около 1 %, эндозффекты фиксируются при 556 и 650 °С.

Анализ термограммы смеси пирита с NH_4Cl в инертной атмосфере (рис. 2б) свидетельствует о начале взаимодействия при 182.5°C , сопровождающегося эндоэффектом с максимумом 188.2°C . В результате образуются хлораммонийные комплексы железа состава $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ ($n=2.3$), вероятно представляющие собой хлорферриты аммония $(\text{NH}_4)_n\text{FeCl}_{n+2}$. При нагревании комплексов происходит удаление хлорида аммония по схеме $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_2$, сопровождающееся глубоким эндоэффектом с началом 232.7°C и максимумом при 267.6°C . Образование хлорида железа (II) начинается при 272°C и заканчивается около 310°C . На образование кислородсодержащих соединений железа за счет адсорбированного пиритом кислорода указывает пик с вершиной 382°C .

Спекание лежалых отходов с хлоридом аммония в реальных условиях происходит в присутствии воздуха. Данные, приведенные в [9, 10], показывают, что взаимодействие NH_4Cl с сульфидом железа на воздухе (рис. 2г) начинается при 190°C с образованием комплексов $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5$, которые выше 270°C разлагаются с отщеплением NH_4Cl и образованием FeCl_2 . В районе 310°C реакция хлорирования сульфида железа завершается. Железо (II) в составе хлорферритов в присутствии воздуха может окисляться до железа (III), а сера — до сульфата. По данным рентгенофазового анализа, после спекания пирита с хлоридом аммония при 300°C в спеке установлено наличие $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Проведенный анализ экспериментальных и литературных данных показал, что взаимодействие пирита с хлоридом аммония протекает с образованием хлораммонийных комплексов железа (до $270\text{--}272^\circ\text{C}$) и хлорида железа (выше 272°C) как в присутствии кислорода, так и без него. Следовательно, наличие кислорода не является решающим фактором для разложения и хлорирования пирита под действием хлорида аммония. Кислород воздуха в данном случае способствует окислению и связыванию сульфидной серы, вытесняемой хлоридом, а также частичному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Сульфиды меди и цинка реагируют с NH_4Cl также с образованием комплексных хлорометаллатов аммония [10–12]. В результате спекания халькогенидов серебра и золота с хлоридом аммония образуются соединения вида $(\text{NH}_4)_x\text{AgCl}_y$, $(\text{NH}_4)_x\text{AuCl}_y$. Спекание пирита с хлоридом аммония приводит к неполному разложению FeS_2 , вследствие чего он может оставаться в кеке выщелачивания. Необходимо изучить механизм его взаимодействия со смесью NH_4Cl и NH_4NO_3 , используемой для хлорирования золотосодержащего кека.

Анализ кривой ДСК (рис. 3) показал, что разложение пирита смесью протекает в интервале $165.2\text{--}223^\circ\text{C}$ с экзотермическим эффектом и максимумом при 199.9°C . Образование хлораммонийных комплексов железа примерного состава $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (вероятно, $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5$) начинается при 186.3°C . Потеря массы реакционной смеси до 223°C составляет около 16.4% (кривая ТГ), что больше убыли массы при данной температуре в системе $\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_4\text{NO}_3$ (менее 4%) и системе $\text{FeS}_2\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}$ (около 8%). Данное обстоятельство указывает на более активное газовыделение в системе $\text{FeS}_2\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_4\text{NO}_3$ в результате окисления и разложения ее компонентов.

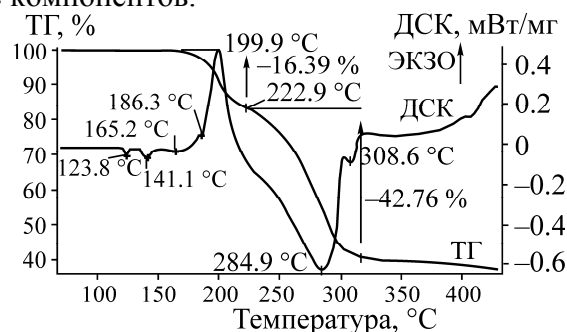


Рис. 3. Термограммы взаимодействия FeS_2 со смесью $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 2 : 1$

Сублимация избытка NH_4Cl и разложение комплексов железа характеризуются наличием широкого пика эндоэффекта с началом 222.9°C и максимумом при 284.9°C . В интервале $290\text{--}310^\circ\text{C}$ происходит доокисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и завершается разложение хлораммонийных комплексов до FeCl_3 , что подтверждается эндоэффектом с максимумом при 308.6°C . Анализ термических данных свидетельствует о том, что смесь $\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_4\text{NO}_3$ обладает более сильным окислительно-хлорирующим воздействием на пирит, чем NH_4Cl .

Исследование термического взаимодействия компонентов ЛХФ с NH_4Cl и смесью NH_4Cl с NH_4NO_3 показывает, что происходит разрушение сульфидов железа, цинка, меди и, вероятно, халькогенидов золота, серебра с образованием хлоридов металлов; в результате достигается вскрытие золота и серебра.

По данным [13], хлорирование серебра газообразным хлором начинается сразу после их соприкосновения, достигая максимума при 160°C , и сопровождается экзоэффектом. Хлорид серебра плавится с эндоэффектом при 456°C , при нагревании на воздухе хлористое серебро не разлагается. Начало взаимодействия золота с хлором наблюдается при температуре 143°C — по данным Я. И. Ивашенцева [13], 200°C — Джеккорда [?]; $225\text{--}250^\circ\text{C}$ — Петит и Фишер [?]. Различные температурные интервалы объясняются отличием чистоты исходного материала и степени дисперсности золота. Согласно [14], температурная зависимость степени взаимодействия золота с хлором, так же как температурная зависимость скорости хлорирования, в области низких температур имеет максимум при 250°C .

Из вышеизложенного следует, что золото с газообразным хлором вступает в реакцию при $143\text{--}250^\circ\text{C}$ с образованием хлоридов, которые затем в области температур $230\text{--}320^\circ\text{C}$ претерпевают фазовые превращения (плавление, разложение, испарение). Присутствие кислорода в данном случае способствует разложению хлоридов золота. Хлорид серебра устойчив в широком температурном интервале.

Для экспериментального подтверждения выделения хлора смесь хлорида и нитрата аммония в массовом соотношении 2 : 1 нагревали в колбе с газоотводом в интервале $180\text{--}260^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Время выделения хлора составило: около 5 ч при $180\text{--}200^\circ\text{C}$; 2.0–2.5 ч при 220°C ; около 1.0 ч при 240°C ; 15 мин при 260°C . Таким образом, использование нитратно-хлоридной смеси целесообразно при температуре не выше 240°C , ввиду уменьшения времени выделения хлора.

Анализ результатов исследований термических взаимодействий в системах ЛХФ– NH_4Cl и ЛХФ– $\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_4\text{NO}_3$ показал, что переработку лежалых пиритных хвостов с хлораммонийными реагентами для извлечения золота и серебра целесообразно проводить в две стадии [15]. На первой стадии спеканием хвостов с NH_4Cl в интервале $190\text{--}300^\circ\text{C}$ осуществляют разложение пирита с образованием хлоридов и сульфатов железа (II), а также разложение халькогенидов серебра, золота до хлоридов. Тем самым проводят вскрытие золота из минеральных форм и обеспечивают перевод серебра, железа в водорастворимые соединения. Золото в результате восстановления солями железа (II) концентрируется в кек, отделяемый от основной массы железа и серебра при их выщелачивании в раствор.

Золотосодержащий кек для хлорирования свободного золота, а также разложения и глубокого окисления остаточных масс пирита и халькогенидов обрабатывают смесью NH_4Cl и NH_4NO_3 состава 2 : 1 при температуре не выше 240°C во избежание повышения расхода реагентов и побочного разложения образующегося AuCl_3 (снижение его содержания в спеке уменьшает выщелачивание и извлечение золота). Под действием нитратно-хлоридной смеси восстановительное действие Fe^{+2} в отношении AuCl_3 практически устраняется за счет окисления Fe^{+2} до Fe^{+3} .

Целесообразность разделения операций вскрытия и хлоринации золота подтверждена экспериментально. Одностадийное спекание отходов с избытком смеси $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ при 225°C рекомендуется проводить в течение 5 ч в сочетании с водным выщелачиванием спека. Установлено, что 46.3 % золота остается в кеке, вероятно вследствие затрудненного доступа хлорирующих газов к частицам золота через поверхностный слой образующихся хлоридов железа, серебра. Исходя из этого, необходимо сначала из отходов флотации перевести в раствор основную массу железа и серебра, вскрыть золото, а затем осуществить его выщелачивание.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований лежалых хвостов флотации, термического взаимодействия их основных компонентов с хлораммонийными реагентами выявлено, что главным рудным минералом лежалых хвостов является пирит, породные минералы представлены преимущественно кварцем. Обоснована целесообразность переработки лежалых хвостов флотации АО «Учалинский ГОК», поскольку по содержанию золота и серебра их можно сопоставить с исходными медно-цинковыми колчеданными рудами.

Показана низкая эффективность извлечения золота и серебра из лежалых хвостов традиционными методами и необходимость вскрытия «упорных» ассоциаций термохимическими способами с использованием хлораммонийных реагентов, способных перевести упорные сульфидные минералы в легкоизвлекаемые формы.

С помощью термического анализа установлен механизм термохимического взаимодействия лежалых хвостов флотации с NH_4Cl и смесью $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3$, определена рациональная последовательность переработки ЛХФ с хлораммонийными реагентами и оптимальные температурные диапазоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Афанасенко С. И.** Золотая жила техногенных отвалов // Проблемы освоения техногенного комплекса месторождений золота: материалы межрегион. конф., Магадан, 15–17 июля 2010 г. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2010. — С. 108–111.
2. **Беневольский Б. И., Кривцов А. И., Романчук А. И., Михайлов Б. К.** Два аспекта проблемы утилизации горно-промышленных отходов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2011. — № 1. — С. 37–42.
3. **Медяник Н. Л., Мишурина О. А., Муллина Э. Р., Смирнова А. В., Зайцева Е. В.** Технология комплексной переработки гидротехногенных образований горных предприятий медноколчеданного профиля // Вестн. МГТУ. — 2019. — Т. 17. — № 4. — С. 10–17.
4. **Викентьев И. В., Молошаг В. П., Юдовская М. А.** Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология рудных месторождений. — 2006. — Т. 48. — № 2. — С. 91–125.
5. **Технологии обогащения медных и медно-цинковых руд Урала** / под общ. ред. В. А. Чантурия, И. В. Шадруновой. — М.: Наука, 2016. — 387 с.
6. **Шемякин В. С., Скопов С. В., Цыпин Е. В., Шемякин А. В.** Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных образований Уральского региона // Изв. вузов. Горн. журн. — 2011. — № 4. — С. 29–33.
7. **Зеленов В. И.** Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1989. — 302 с.

- 8. Чепуштанова Т. А., Лугунов В. А.** Кинетическая модель термического разложения // Докл. НАН Республики Казахстан. — 2007. — № 5. — С. 76–80.
- 9. Борисов В. А., Крайденко Р. И.** Переработка цинкосодержащих хлораммонийным методом. URL: <http://portal.tpu.ru/SHARED/b/BORISOV/Tab2/Binder1.pdf>.
- 10. Борисов В. А., Крайденко Р. И., Чегринцев С. Н.** Взаимодействие сульфида железа (II) и оксида железа (III) с хлоридом аммония и идентификация продуктов реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2010. — Т. 53. — № 9. — С. 25–27.
- 11. Борисов В. А.** Исследование процесса гидрохлорирования сульфида и оксида цинка хлоридом аммония // Материалы XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, Москва, 13–18 апреля 2009 г. URL: http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2009/28_7.pdf.
- 12. Борисов, В. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И.** Взаимодействие хлорида аммония с сульфидом и оксидом меди (II) и идентификация продуктов реакций // Журн. общей химии. — 2011. — Т. 81. — № 7. — С. 1080–1082.
- 13. Ивашенцев Я. И., Тимонова Р. И.** Хлорирование серебра и золота и термохимические превращения их хлоридов // Журн. Неорган. химии. — 1967. — Т. XII. — Вып. 8. — С. 2013–2016.
- 14. Зырянов М. Н., Леонов С. Б.** Хлоридная металлургия золота. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1997. — 288 с.
- 15. Медяник Н. Л., Леонтьева Е. В., Муллина Э. Р., Шадрунова И. В.** Определение оптимальных параметров термохимической переработки отходов лежалых хвостов флотации медно-цинковых руд хлораммонийными реагентами // Цв. металлы. — 2018. — № 6. — С. 7–13.

Поступила в редакцию 12/V 2020

После доработки 20/V 2020

Принята к публикации 29/V 2020