

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья

УДК 669.2./8:669.713.76:669.765

<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-6-795-806>

Пироэлектроталлургическая переработка висмутсодержащих оксидов

Алексей Анатольевич Королев^{1✉}, Сергей Вячеславович Сергейченко²,
Константин Леонидович Тимофеев³, Геннадий Иванович Мальцев⁴,
Роман Сергеевич Воинков⁵

^{1,2,4,5} Акционерное общество «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

³ Технический университет Уральской горно-металлургической компании, г. Верхняя Пышма, Россия

¹ A.Korolev@elem.ru, orcid.org/0000-0002-0338-9774

² sesv@elem.ru, orcid.org/0000-0002-3786-7957

³ K.Timofeev@elem.ru, orcid.org/0000-0002-9525-6476

⁴ mgi@elem.ru, orcid.org/0000-0002-0750-0070

⁵ R.Voinkov@elem.ru, orcid.org/0000-0001-6697-1596

Резюме. Цель – обоснование и разработка принципиальной пироэлектроталлургической технологии переработки висмутистых дрессов и оксидов – промпродуктов рафинирования черного свинца способом Кролля-Беттертона – с получением висмута черного. Объектом исследований явились висмутистые дрессы (3–5% Bi; 80–85% Pb), переплавляемые при 500–600°C в присутствии NaNO₃ и NaOH. А также полученный щелочной плав – висмутистые оксиды (1–5% Bi; 60–70% Pb). По итогам испытаний определены оптимальные параметры основных операций технологии переработки висмутистых оксидов и характеристики полученных продуктов. Предложена восстановительная плавка при 1150°C висмутистых оксидов (с добавлением карбоната натрия, кварца и коксика, взятых в количестве 66, 25 и 5% от массы висмутистых оксидов), в результате которой образуется висмутистый свинец. Его обезмеживание проводится при 350–600°C при добавлении в расплав серы в количестве до 2,0% от его массы. Щелочную обработку обезмеженного Pb-Bi сплава предложено проводить при 500°C при контактировании с гидроксидом натрия, нитратом натрия и хлоридом натрия, взятыми в количестве до 10,2, до 8,3 и до 1,4% от массы висмутистого свинца. Последующий электролиз заключается в электролитической переработке при 550°C слитков Pb-Bi сплава, очищенного от примесей. Электролитом служит расплав следующего состава, %: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18, ZnCl₂ – 40. В результате предложенной технологии переработки висмутовых оксидов были получены два конечных продукта. Анодный продукт второй стадии электролиза – черновой висмут (при выходе составил 1,1% от оксидов) – содержал 93,62% Bi и 4,14% Pb, извлечение из оксидов – 19,0% Bi и 0,1% Pb. В катодный продукт (выход составил 5,1% от оксидов), содержащий 0,033% Bi и 97,83% Pb, переходит около 1,2% Bi и 9,1% Pb от их первоначального содержания в оксидах.

Ключевые слова: рафинирование, висмутсодержащие оксиды, сплав свинцово-висмутовый, восстановительная плавка, обезмеживание висмутистого свинца, оборотный шлак

Для цитирования: Королев А. А., Сергейченко С. В., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Воинков Р. С. Пироэлектроталлургическая переработка висмутсодержащих оксидов // iPolytech Journal. 2021. Т. 25. № 6. С. 795–806. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-6-795-806>.

Pyroelectrometallurgical processing of bismuth-containing oxides

Aleksey A. Korolev^{1✉}, Sergey V. Sergeichenko², Konstantin L. Timofeev³,
Gennady I. Maltsev⁴, Roman S. Voinkov⁵

^{1,2,4,5} Joint Stock Company Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia

³ Technical University of the Ural Mining and Metallurgical Company, Verkhnyaya Pyshma, Russia

¹ A.Korolev@elem.ru, orcid.org/0000-0002-0338-9774

² sesv@elem.ru, orcid.org/0000-0002-3786-7957

³ K.Timofeev@elem.ru, orcid.org/0000-0002-9525-6476

⁴ mgj@elem.ru, orcid.org/0000-0002-0750-0070

⁵ R.Voinkov@elem.ru, orcid.org/0000-0001-6697-1596

Abstract. In this work, we substantiate and develop a general pyroelectrometallurgical technology for processing bismuth dross and oxides (the intermediate products of lead bullion refining by the Betterton-Kroll process) to obtain crude bismuth. The research focuses on bismuth dross (3–5% Bi; 80–85% Pb) remelted at 500–600°C in the presence of NaNO₃ and NaOH, as well as the obtained alkaline melt (bismuth oxides, 1–5% Bi; 60–70% Pb). The conducted experiments allowed us to determine optimal parameters of the main steps of processing bismuth oxide, as well as the characteristics of obtained products. Reduction smelting of bismuth oxides at 1150°C (with the addition of sodium carbonate, quartz and fine coke in the amount of 66, 25 and 5% of bismuth oxides mass, respectively) is proposed, leading to bismuth lead formation. Its decoppering is carried out at 350–600°C with 2.0% sulfur (by its weight), added to the melt. We propose to carry out the alkaline treatment of the decoppered Pb-Bi alloy at 500°C in contact with sodium hydroxide, sodium nitrate and sodium chloride, taken in amounts up to 10.2, 8.3 and 1.4% by weight of bismuth lead, respectively. Subsequent electrolysis comprises electrolytic processing of purified Pb-Bi alloy ingots at 550°C. The electrolyte consists of a melt with the following composition, %: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18 and ZnCl₂ – 40. As a result, two end products were obtained by the proposed bismuth oxide processing. The anodic product at the second stage of electrolysis, crude bismuth (yielded 1.1% by the weight of oxides) contains 93.62% Bi and 4.14% Pb, extraction from oxides amounts to 19.0% Bi and 0.1% Pb. About 1.2% Bi and 9.1% Pb of their initial content in the oxides are transferred to the cathodic product containing 0.033% Bi and 97.83% Pb (the yield equalled 5.1% of the oxides).

Keywords: refining, bismuth-containing oxides, lead-bismuth alloy, reducing melting, decontamination of bismuth lead, return slag

For citation: Korolev A. A., Sergeichenko S. V., Timofeev K. L., Maltsev G. I., Voinkov R. S. Pyroelectrometallurgical processing of bismuth-containing oxides. *iPolytech Journal*. 2021;25(6):795-806. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-6-795-806>.

ВВЕДЕНИЕ

Для компенсации недостатка кондиционного сырья при получении цветных металлов большое внимание уделяется разработке новых и оптимизации существующих технологий переработки ранее неиспользованных промежуточных продуктов и промышленных отходов для получения товарных продуктов^{6,7} [1–5]. При рафинировании черного свинца пирометаллургическим методом в филиале «Производство сплавов цветных металлов» (ПСЦМ) АО «Уралэлектромедь» предусмотрено удаление висмута посредством введения в расплав кальция и магния

– способ Кролля–Беттертона [6–8]. При этом образуются висмутистые дрoссы (Bi – 3–5%; Pb – 80–85%), которые переплавляют при температуре 500–600°C в присутствии NaNO₃ и NaOH. Полученный щелочной плав, содержащий висмутистые оксиды (Bi – 1–5%; Pb – 60–70%), перерабатывают в процессе рафинирования свинца, а образующиеся свинцово-висмутистые сплавы (Bi – 1–12%), соответствующие маркам ССВ-1, ...ССВ-12, реализуются как товарная продукция. Использование указанной технологии предусматривает постоянный оборот висмутистых оксидов и накопление целевых металлов в производ-

⁶Эмели Дж. Элементы: справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.

⁷Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: учеб. пособ. М.: Изд-во МИХМ, 1986. 92 с.

ственном цикле. Кроме того, низкое содержание висмута в составе Pb-Bi сплавов ограничивает сферу их использования и, соответственно, потребительский спрос. Актуальным становится вопрос расширения номенклатуры предлагаемой товарной продукции, предусматривающей получение более сбалансированных по содержанию исходных компонентов бинарных Pb-Bi сплавов с повышенной стоимостью реализации.

Из литературных данных известны различные способы получения черного висмута, изначально содержащегося в составе висмутистых дрессов и оксидов: пирометаллургические [9–11], гидрометаллургические [12–14], пироэлектрометаллургические [15–17], гидроэлектрометаллургические [18–20]. С учетом действующего технологического цикла в филиале ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» перспективным представляется использование электрометаллургической технологии, которая может быть реализована посредством двух основных производственных схем.

В первом случае используется гидроэлектрометаллургический способ, предусматривающий следующие основные операции:

- восстановительная плавка оксидов в присутствии карбоната натрия, кварца и коксика (полученный шлак утилизируют в медеплавильном производстве);
- возврат образующейся пыли в плавку;
- отливка анодов из висмутистого свинца;
- электролиз висмутистого свинца в кремнефтористом растворе (с получением обратного катодного свинца и анодного шлама);
- промывка, сушка и плавка обратного шлама в смеси с углем и содой, в результате чего получены утилизируемый отвальный шлак и слитки черного висмута [21].

Во втором случае реализуется пироэлектрометаллургический способ, включающий:

- восстановительную плавку оксидов (получены шлак, пыли и слитки висмутистого свинца);
- электролиз висмутистого свинца в рас-

плаве хлоридов (получены катодный свинец и обогащенный висмутистый свинец);

- вторичный электролиз висмутистого свинца (получены катодный свинец и товарный черновой висмут) [22].

Из оксидных соединений, в частности дрессов, висмут может быть получен восстановительной плавкой в расплаве едкого натра, элементной серы и коксика, взятых в соотношении: висмут:щелочь:уголь:сера = 1:(0,8–1,8):(0,04–0,16):(0,02–0,08)⁸. При низкотемпературной (800–850°C) восстановительной плавке для получения черного висмута в состав шихты вводят крахмал, позволяющий повысить прямое извлечение висмута до ~95% [23].

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обоснование и разработка принципиальной пироэлектрометаллургической технологии переработки висмутистых дрессов и оксидов – промпродуктов рафинирования черного свинца – применительно к производственной инфраструктуре филиала ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» при использовании восстановительных плавков исходного сырья и обогащенного висмутом шлама, электролизом висмутистого свинца с получением висмута черного, содержащего не менее 90% Bi при его прямом извлечении не менее 70%.

Решаемыми для достижения цели исследования задачами являются: оценка вещественного состава исходных висмутистых оксидов, дрессов и полученных продуктов; экспериментальное моделирование базового передела схемы – плавки оксидов с добавлением карбоната натрия, диоксида кремния и углеродистого восстановителя; обоснование основных переделов предложенной технологической схемы [1, 4].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены опыты по воспроизведению основных переделов технологии получения висмута черного с увеличенными (до 1,1–1,2 кг) навесками исходных висмутистых ок-

⁸А. с. № 1106162, СССР, С22В 30/06. Способ получения висмута из его оксисоединений / Ю. М. Юхин, В. Е. Дьяков, Л. Н. Максимов, А. И. Федченко, В. В. Соболев; заявитель Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН. Заявл. 27.06.1983; опубл. 10.11.2011. Бюл. № 31.

сидов в выявленных ранее технологических режимах. Восстановительную плавку висмутистых оксидов с получением висмутистого свинца вели при температуре 1150°C и следующем расходе реагентов, % от количества оксидов: Na₂CO₃ – 66; SiO₂ – 25; С – 5. Реагентная обработка висмутистого свинца с получением Pb-Bi сплава, очищенного от примесей, включала обезмеживание (охлаждение от 600°C) и щелочную обработку (500°C) полученного обезмеженного сплава. Расход реагентов составил, % от висмутистого свинца: S – 2,0; NaNO₃ – 10,2; NaOH – 8,3; NaCl – 1,4. Пирроэлектрoметаллургическая переработка (550°C) Pb-Bi сплава в расплаве смеси солей (%: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18, ZnCl₂ – 40) с получением висмута черного проведена в две стадии.

На первой стадии исходный Pb-Bi сплав обрабатывали анодной поляризацией при анодной плотности тока 0,5 А/см², токовой нагрузке 9,3–9,9 А. На второй стадии обогащенный по висмуту сплав (анодный продукт первой стадии) подвергали анодной поляризации при скорректированном режиме: анодная плотность тока составила 0,3 А/см², токовая нагрузка – 8,0 А.

Для изучения элементного состава исходных материалов и продуктов пирроэлектрoметаллургической переработки висмутистых оксидов навески испытуемых образцов измельчали в лабораторном истирателе марки DP50 до крупности менее 0,1 мм [3].

Химический состав анализируемых компонентов определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Optima 4300 DV) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (S4 Explorer).

Фазовый состав оценен методом рентгенофазового анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2 в Си K α -излучении, последующая идентификация фаз проведена с привлечением базы данных ICDD 2013. Для определения элементного состава фаз использован растровый электронный микроскоп JSM-5900LV со встроенным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром OXFORD INCA Energy 200.

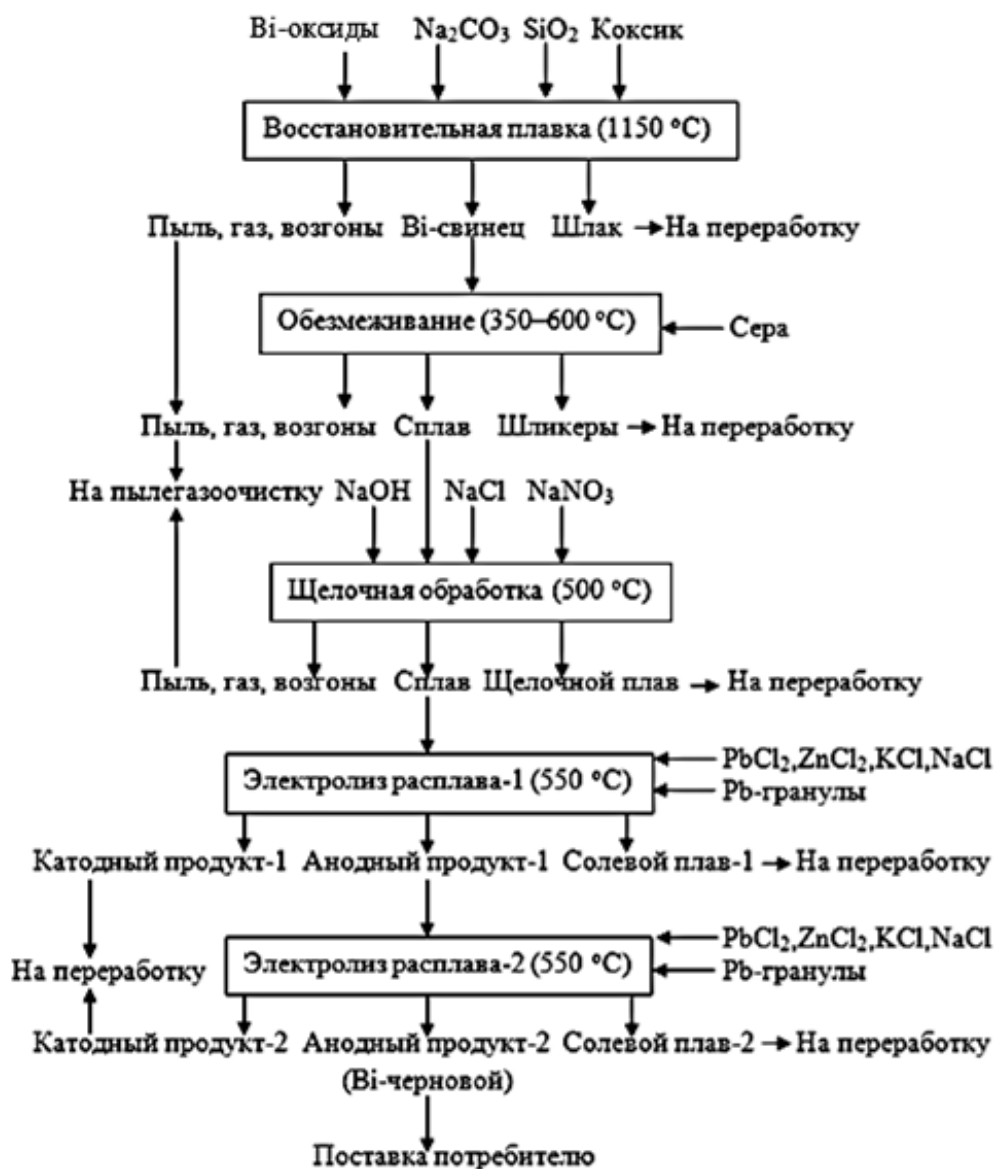
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По итогам испытаний технологии переработки висмутистых оксидов (рисунок) определены оптимальные параметры основных операций и характеристики полученных продуктов (табл. 1–5).

Восстановительная плавка осуществляется при температуре 1150°C висмутистых оксидов с добавлением карбоната натрия, кварца и коксика, взятых в количестве 66, 25 и 5% от массы висмутистых оксидов, соответственно, в результате которой выделяются: висмутистый свинец, оборотный шлак, передаваемый в цикл переработки Cu- или Pb-содержащего сырья (минерального или вторичного), и пылегазовая смесь, подвергаемая пылегазоочистке с получением пыли и возгонов, передаваемых в цикл переработки Cu- или Pb-содержащего сырья, и очищенного газа, выбрасываемого в атмосферу [22, 23].

Выделенный висмутистый свинец (выход – 70,0%) содержит, %: Bi – 7,33; Pb – 76,70. Извлечение металлов в сплав, %: Bi – 96,0; Pb – 97,2. Шлак (выход – 83,0%) состава, %: Bi – 0,18; Pb – 1,32; SiO₂ – 24,0; Na₂O – 55,6; MgO – 7,7; CaO – 6,9; FeO – 0,5. В него переходит, %: Bi – 2,8; Pb – 2,0. Третьим продуктом плавки является пылегазовая смесь (выход – 43,0 %), концентрирующая часть ценных компонентов, в том числе, %: Bi – 1,2; Pb – 0,8 (см. табл. 1).

Обезмеживание висмутистого свинца при температуре 350–600°C проводится добавлением в расплав серы в количестве до 2,0% от его массы. Выделяемые продукты: сульфидные шликеры, направляемые в цикл переработки Cu- или Pb-содержащего сырья; Pb-Bi сплав после обезмеживания и пылегазовая смесь, подвергаемая пылегазоочистке с получением пыли и возгонов, передаваемых в цикл переработки Cu- или Pb-содержащего сырья, и очищенного газа, выбрасываемого в атмосферу (см. табл. 2). В количестве 37,2% от оксидов выделен обезмеженный сплав, %: Bi – 7,75; Pb – 87,96. Аккумулирующий, %: Bi – 54,0; Pb – 59,3. В сульфидные шликеры (выход – 32,4%) увлекается, %: Bi – 33,3; Pb – 37,1. При содержании, %: Bi – 5,49 и Pb – 63,25.



Технологическая схема получения висмута чернового
Process flow diagram of rough bismuth production

Таблица 1. Восстановительная плавка висмутистых оксидов

Table 1. Reducing melting of bismuth oxides

| Компонент | Всего, г | Масса (m, г) / Содержание (β, %) / Распределение (ε, %) | | |
|------------------|----------|---|---------------|-----------------------|
| | | m / β / ε | | β |
| | | Bi | Pb | Zn/Sb/As/Sn/Cu |
| Загружено | | | | |
| Bi-оксиды | 1136 | 60,7/5,3/100 | 627/55,2/100 | 6,4/2,4/1,7/1,6/0,3 |
| Сода | 750 | – | – | – |
| Кварц | 284 | – | – | – |
| Графит | 57 | – | – | – |
| ИТОГО: | 2227 | 60,7/-/100 | 627/-/100 | – |
| Получено | | | | |
| Bi-свинец | 795 | 58,3/7,3/96 | 610/76,7/97,2 | 0,1/2,9/0,3/0,8/0,4 |
| Шлак | 943,5 | 1,7/0,2/3 | 12,5/1,3/2 | 5,9/0,25/1,0/0,8/0,02 |
| Пыль, газ | 488,5 | 0,7/0,15/1 | 5/1/0,8 | – |
| ИТОГО: | 2227 | 60,7/-/100 | 627/-/100 | – |

Таблица 2. Обезмеживание Pb-Bi сплава
 Table 2. Pb-Bi alloy decontamination

| Компонент | Всего, г | Масса (m, г) / Содержание (β, %) / Распределение (ε, %) | | |
|------------------|----------|---|--------------|---------------------|
| | | m / β / ε | | β |
| | | Bi | Pb | Zn/Sb/As/Sn/Cu |
| Загружено | | | | |
| Bi-свинец | 795 | 58/7,3/100 | 610/76,7/100 | 0,1/2,9/0,3/0,8/0,4 |
| Сера | 16 | | | – |
| ИТОГО: | 811 | 58/–/100 | 610/–/100 | – |
| Получено | | | | |
| Pb-Bi сплав | 423 | 33/7,8/56 | 372/88/61 | –/3/0,3/0,4/0,2 |
| S-шликеры | 368 | 20/5,5/35 | 233/63/38 | 0,5/1,8/0,2/1,5/1,4 |
| Пыль, газ | 20 | 5/26,5/9 | 5/25/0,8 | – |
| ИТОГО: | 811 | 58/–/100 | 610/–/100 | – |

Щелочная обработка обезмеженного сплава осуществляется при температуре 500°C путем контактирования с гидроксидом натрия, нитратом натрия и хлоридом натрия, взятыми в количестве до 10,2, до 8,3 и до 1,4% от массы висмутистого свинца, соответственно, при которой образуются: щелочной плав, утилизируемый в цикле рафинирования свинца; Pb-Bi сплав, очищенный от примесей; пылегазовая смесь, подвергаемая пылегазоочистке с получением пыли и возгонов, передаваемых в цикл переработки Си или Pb-содержащего сырья; очищенный газ, выбрасываемый в атмосферу (см. табл. 3).

Сплав после щелочной обработки имеет следующие параметры: выход – 12,5%; состав, %: Bi – 8,7; Pb – 91,0. Извлечение, %: Bi – 20,4; Pb – 20,6. В щелочной плав (выход – 29,0%) переходит, %: Bi – 19,5; Pb – 30,1. Содержание металлов составляет, %: Bi – 3,6; Pb – 57,3. Пыль и газ, образующиеся в ходе

обезмеживания и щелочной обработки (выход – 11,4%), аккумулируют, %: Bi – 22,7; Pb – 9,4.

Процессу электролиза предшествует приготовление хлоридного электролита следующего состава, %: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18, ZnCl₂ – 40, заключающееся в смешении и расплавлении заданных количеств хлорида натрия, хлорида калия, хлорида свинца и хлорида цинка [7–9].

Первая стадия электролиза заключается в электролитической переработке при температуре 550°C слитков Pb-Bi сплава, очищенного от примесей, проводимая в расплаве хлоридного электролита. Продукты передела: солевой плав-1, в плановом количестве выводимый в цикл переработки Си- или Pb-содержащего сырья; катодный продукт-1, передаваемый в цикл рафинирования свинца; анодный продукт-1 (см. табл. 4).

Таблица 3. Щелочная обработка Pb-Bi сплава
 Table 3. Alkaline treatment of Pb-Bi alloy

| Компонент | Всего, г | Масса (m, г) / Содержание (β, %) / Распределение (ε, %) | | |
|------------------|----------|---|---------------|----------------------|
| | | m / β / ε | | β |
| | | Bi | Pb | Zn/Sb/As/Sn/Cu |
| Загружено | | | | |
| Pb-Bi сплав | 423 | 33/7,8/100 | 372/88/100 | –/3/0,3/0,4/0,2 |
| Нитрат натрия | 81 | – | – | – |
| NaOH | 66 | – | – | – |
| NaCl | 11 | – | – | – |
| ИТОГО: | 581 | 33/–/100 | 372/–/100 | – |
| Получено | | | | |
| Pb-Bi сплав | 142 | 12,4/8,7/37,8 | 129,5/91/35 | –/–/–/–/0,16 |
| Щелочной плав | 329 | 11,9/3,6/36 | 188,7/57,3/51 | 0,04/2,8/0,3/0,4/0,2 |
| Пыль, газ | 110 | 8,5/7,8/26 | 53,8/49/14,5 | – |
| ИТОГО: | 581 | 33/–/100 | 372/–/100 | – |

Таблица 4. Первая стадия электролиза
Table 4. The first stage of electrolysis

| Компонент | Всего, г | Масса (m, г) / Содержание (β, %) / Распределение (ε, %) | | |
|--------------------|----------|---|-----------------|-----------------|
| | | m / β / ε | | β |
| | | Bi | Pb | Zn/Sb/As/Sn/Cu |
| Загружено | | | | |
| Pb-Bi сплав | 142 | 12,4/8,7/100 | 129,5/91/65,7 | -/-/-/0,16 |
| Смесь солей | 355 | - | 47,6/13,4/24,1 | 19,8/-/-/- |
| Pb-гранулы | 20 | - | 20/100/10,2 | - |
| ИТОГО: | 517 | 12,4/-/100 | 197,1/-/100 | - |
| Получено | | | | |
| Анодный продукт-1 | 44 | 11,7/26,7/94,2 | 32,1/73,1/16,3 | 0,08/-/-/-/0,13 |
| Катодный продукт-1 | 105 | 0,01/0,005/0,04 | 102,2/97,2/51,8 | 2,7/-/-/- |
| Солевой плав-1 | 368 | 0,7/0,19/5,7 | 41,3/11,2/31,9 | 11,9/-/-/- |
| ИТОГО: | 517 | 12,4/-/100 | 197,1/-/100 | - |

На первой стадии получен анодный продукт-1 (выход – 3,9%), содержащий, %: Bi – 26,7; Pb – 73,1, извлечение металлов, %: Bi – 19,3; Pb – 5,1. В катодный продукт-1 (выход – 9,2%), содержащий, %: Bi – 0,005; Pb – 97,2, переходит 0,01% Bi и 16,3% Pb. Часть висмута и свинца (1,2 и 6,6 %, соответственно) концентрируется в солевом плаве-1 (выход – 32,4 %), содержащем, %: Bi – 0,2; Pb – 11,2.

Вторая стадия электролиза предусматривает электролитическую переработку при температуре 550°C анодного продукта-1 в расплаве хлоридного электролита аналогичного состава. Продукты передела: солевой плав-2, в плановом количестве выводимый в цикл переработки Cu- или Pb-содержащего сырья, катодный продукт-2, поступающий в

цикл рафинирования свинца, и анодный продукт-2 (висмут черновой), являющийся товарной продукцией производства (см. табл. 5). Анодный продукт-2 или висмут черновой (выход – 1,1%) содержит 93,6% Bi; 4,1% Pb, извлечение, %: Bi – 19,0; Pb – 0,1. В катодный продукт-2 (выход – 5,1%), содержащий, %: Bi – 0,033; Pb – 97,8, переходит, %: ~1,2 Bi; 9,1 Pb. Солевой плав-2 (выход – 23,3%) концентрирует, %: Bi – 0,01; Pb – 5,0 при содержании, %: Bi – 0,003; Pb – 11,9. Основные технико-экономические показатели электролиза делятся на две стадии: анодный выход по току – 50%; катодный выход по току – 38%; удельный расход электроэнергии по свинцу – 3130 кВт·ч/(т Pb); удельный расход электроэнергии по висмуту – 23810 кВт·ч/т Bi [17].

Таблица 5. Вторая стадия электролиза
Table 5. The second stage of electrolysis

| Компонент | Всего, г | Масса (m, г) / Содержание (β, %) / Распределение (ε, %) | | |
|--------------------|----------|---|----------------|-------------------------------|
| | | m / β / ε | | β |
| | | Bi | Pb | Zn/Sb/As/Sn/Cu |
| Загружено | | | | |
| Анодный продукт-1 | 43,9 | 11,7/26,7/100 | 32,1/73,1/36,2 | 0,08/-/-/-/0,13 |
| Смесь солей | 268,6 | - | 36/13,4/40,6 | 19,2/-/-/- |
| Pb-гранулы | 20,5 | - | 20,5/100/23,2 | - |
| ИТОГО: | 333 | 11,7/-/100 | 88,6/-/100 | - |
| Получено | | | | |
| Анодный продукт-2 | 12,3 | 11,5/93,6/98,7 | 0,5/4,1/0,6 | 0,014/0,006/0,007/0,001/0,013 |
| Катодный продукт-2 | 58,1 | 0,7/0,03/1,3 | 56,8/97,8/64,2 | 0,004/-/-/-/0,056 |
| Солевой плав-2 | 262,5 | 0,01/0,003/0,1 | 31,2/11,9/35,2 | 20,6/0,006/0,004/0,001/0,0002 |
| ИТОГО: | 333 | 11,7/-/100 | 88,6/-/100 | - |

Таким образом, результатом реализации представленной технологической схемы переработки висмутистых оксидов является выделение товарного продукта – висмута черного состава, %: Bi – 93,6; Pb – 4,1 при сквозном извлечении, %: ~19,0 Bi; 0,1 Pb. Образуется ряд промежуточных продуктов, перерабатываемых в смежных производствах: шлак, пыли и возгоны восстановительной плавки висмутистых оксидов и реагентной очистки висмутистого свинца; сульфидные шликеры; щелочной плав; катодные продукты и солевые плавы первой и второй стадий электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована пирозлектрометаллургическая переработка в расплаве хлоридных солей (состав, %: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18, ZnCl₂ – 40) Pb-Bi сплава, полученного после реагентной обработки исходного висмутистого свинца. Для выделения черного висмута осуществлен процесс анодной поляризации в две стадии при температуре 550°C.

2. На первой стадии электролиза (анодная плотность тока – 0,5 А/см²; катодная плотность тока – 1,4–1,5 А/см²; интегральное рабочее напряжение – 9,4–10,1 В; интегральная токовая нагрузка – 9,3–9,5 А) выделяется анодный продукт-1 (выход – 17,3–48,5% от исходного Pb-Bi сплава), содержащий, %: Bi – 16,6–48,4 и Pb – 51,4–83,2; стадийное извлечение Bi – 92,2–96,6% и Pb – 9,8–44,4%. Основные фазы сплава: Bi_{0,3}Pb_{0,7}; Bi_{0,95}Pb_{0,05}. В катодный продукт-1 первой стадии (67,5–78,7% от Pb-Bi сплава), содержащий 0,005% Bi и 97,2% Pb, переходит около 0,05% Bi и 56,2% Pb. Сплав-1 состоит из элементарных Pb и Zn. Часть висмута и свинца (Bi – 0,9% и Pb – 46,8–68,8%) концентрируется в солевом плаве-1 (выход – 253,2–300,4% от исходного сплава), содержащем, %: Bi – 0,03 и Pb – 26,8–36,6. Основные фазы плава-1: KPb₂Cl₅; K₂Pb₂O₄; KCl. Выход по току, %: анодный – 56,6–94,5; катодный – 37,6–60,9. Расход электроэнергии по свинцу – 2583–4631 кВт·ч/(т Pb), по висмуту – 25535–29645 кВт·ч/(т Bi).

3. Назначением второй стадии электролиза (анодная плотность тока – 0,4 А/см², ка-

тодная плотность тока – 1,0 А/см², интегральное рабочее напряжение – 8,0 В, интегральная токовая нагрузка – 6,8 А), проводимой в обновленном хлоридном электролите аналогичного состава, является переработка анодного продукта-1. Анодный продукт-2 второй стадии (выход – 28,1% от обогащенного Pb-Bi сплава-1) содержит, %: Bi – 93,6; Pb – 4,1; Ag – 0,086; As – 0,0066; Sb – 0,006; Cu – 0,0013; Sn – 0,001; Zn – 0,0014, стадийное извлечение, %: Bi – 98,6; Pb – 1,6. Основная фаза сплава – Bi_{0,95}Pb_{0,05}. В катодный продукт-2 (выход – 132,5% от обогащенного Pb-Bi сплава-1) состава, %: Bi – 0,033; Pb – 97,8 переходит, %: ~0,2 Bi; 111,5 Pb. Основные фазы – элементарные Pb и Zn. Солевой плав-2 (выход – 617,6 % от обогащенного Pb-Bi сплава-1) концентрирует 0,1% Bi при содержании 0,003% Bi. Основные фазы плава-2: K₂ZnCl₄; ZnCl₂; NaCl; KCl. Выход по току, %: анодный – 80,9; катодный – 94,9. Удельный расход электроэнергии по свинцу – 2557 кВт·ч/т Pb, по висмуту – 6995 кВт·ч/т Bi.

4. Для реализации технологии в опытно-промышленном масштабе рекомендованы следующие режимы пирозлектрометаллургической переработки в две стадии Pb-Bi сплава-1, полученного после реагентной обработки висмутистого свинца:

– температура процесса составила 550–600°C;

– анодная плотность тока, А/см², на первой/второй стадии – 0,5/(0,2–0,3);

– катодная плотность тока на первой/второй стадии – 1,5/1,0;

– рабочее напряжение на ванне, В, на первой/второй стадии – (8–12)/(5–8);

– состав электролита на обеих стадиях, %: NaCl – 7, KCl – 35, PbCl₂ – 18, ZnCl₂ – 40;

– количество электролита, выводимого на переработку: на первой стадии – 10% от массы Pb-Bi сплава после щелочной обработки; на второй стадии – 10% от массы анодного продукта первой стадии.

При осуществлении электролиза Pb-Bi сплава в одну стадию следует принимать режимы второй стадии процесса.

5. Выделенный в ходе восстановительной плавки оксидов висмутистый свинец (выход – 70,0% от оксидов) содержит, % масс.: Bi –

7,3; Pb – 76,7. Извлечение металлов в сплав, %: Bi – 96,0; Pb – 97,2. Шлак (выход – 83,0% от оксидов) состава, %: Bi – 0,18; Pb – 1,3; SiO₂ – 24,0; Na₂O – 55,6; MgO – 7,7; CaO – 6,9; FeO – 0,5. В него переходит, %: Bi – 2,8; Pb – 2,0.

6. Реагентная обработка висмутистого свинца позволяет в количестве 37,2% от оксидов выделить обезмеженный сплав (%: Bi – 7,7; Pb – 87,9), аккумулирующий 54,0% Bi; 59,3% Pb. В сульфидные шликеры (выход – 32,4% от оксидов) извлекается 33,3% Bi и 37,1% Pb при содержании 5,5% Bi и 63,2% Pb. Сплав после щелочной обработки имеет следующие параметры: выход – 12,5% от оксидов; состав, %: Bi – 8,7, Pb – 91,0; извлечение из оксидов – 20,4% Bi и 20,6% Pb. В щелочной плав (выход – 29,0% от оксидов) переходит из оксидов 19,5% Bi и 30,1% Pb; содержания металлов составляют, %: 3,6 Bi и 57,3 Pb.

7. На первой стадии электролиза получен анодный продукт-1 (выход – 3,9% от оксидов), содержащий, %: 26,7 Bi и 73,1 Pb; извлечение металлов из оксидов, %: 19,3 Bi и 5,1 Pb. В катодный продукт-1 первой стадии

электролиза (выход – 9,2% от оксидов), содержащий 0,005% Bi и 97,2% Pb, из оксидов переходит 0,01% Bi и 16,3% Pb. Часть висмута и свинца (1,2 и 6,6%, соответственно) концентрируется в солевом плаве-1, выделяемом на первой стадии электролиза (выход – 32,4% от оксидов), содержащем, %: 0,19 Bi и 11,2 Pb. Анодный продукт-2 второй стадии электролиза – черновой висмут (выход – 1,1% от оксидов) содержит 93,6% Bi и 4,1% Pb, извлечение из оксидов – 19,0% Bi и 0,1% Pb. В катодный продукт-2 второй стадии электролиза (выход – 5,1% от оксидов), содержащий 0,033% Bi и 97,8% Pb, переходит около 1,2% Bi и 9,1% Pb от содержащихся в оксидах. Солевой плав-2, выделяемый на второй стадии электролиза (выход – 23,3% от оксидов), концентрирует 0,01% Bi и 5,0% Pb оксидов при содержаниях, %: 0,003 Bi и 11,9 Pb. Основные технико-экономические показатели электролиза проходят две стадии: анодный выход по току – 50%; катодный выход по току – 38%; удельный расход электроэнергии по свинцу – 3130 кВт·ч/(т Pb); удельный расход электроэнергии по висмуту – 23810 кВт·ч/(т Bi).

Список источников

1. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
2. Jung In-Ho, Kang Dae Hoon, Park Woo-Jin, Kim Nack, Ann Sang Ho. Applications of thermodynamic calculations to Mg alloy design: Mg-Sn based alloy development // International Journal of Materials Research. 2007. Vol. 98. Iss. 9. P. 807–815. <https://doi.org/10.3139/146.101542>.
3. Смирнов М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Изд-во «Металлургия», 1977. 280 с.
4. Полювянный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А. Висмут. Алма-Ата: Изд-во «Наука», 1989. 316 с.
5. Королев А. А., Сергейченко С. В., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Воинков Р. С. Переработка висмутистых оксидов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 3. С. 155–165. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.3-155-165>.
6. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Chang Yong-feng, Sun Shu-chen. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. Iss. 5. P. 1501–1505. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62622-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62622-9).
7. Castle J. F., Richards J. H. Lead refining: Current technology and a new continuous process // Advances in Extractive Metallurgy: An international symposium organized by the Institution of Mining and Metallurgy (London, 18–20 April 1977). London: The Institution of Mining and Metallurgy, 1977. P. 217–234.
8. Hibbins S. G., Closset B., Bray M. Advances in the refining and alloying of low-bismuth lead // Journal of Power Sources. 1995. Vol. 53. Iss. 1. P. 75–83. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02007-P](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02007-P).
9. Betterton J. O., Lebedeff Y. Debismuthing lead with alkaline earth metals // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Incorporated. 1936. Vol. 121. P. 205–225.
10. Evers D. Debismuthing by the Kroll–Betterton process // Metallhüttenw. 1949. Vol. 2. P. 129–133.
11. Davey T. R. A. Debismuthing of lead // Journal of Metals. 1956. Vol. 3. P. 341–350.
12. Iley J. D., Ward D. H. Development of a continuous process for the fine debismuthizing of lead // Advances in Extractive Metallurgy: An international symposium orga-

nized by the Institution of Mining and Metallurgy (London, 18–20 April 1977). London: The Institution of Mining and Metallurgy, 1977. P. 133–139.

13. Hancock P., Harris R. Solubility of calcium–magnesium–bismuth intermetallic in molten lead // *Canadian Metallurgy Quarterly*. 1991. Vol. 30. Iss. 4. P. 275–276. <https://doi.org/10.1179/CMQ.1991.30.4.275>.

14. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Chang Yong-feng, Sun Shu-chen. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013. Vol. 23. Iss. 5. P. 1501–1505. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62622-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62622-9).

15. Lu Dian-kun, Liu Xue-shan, Ye Guo-rui, He Jia-qi. Thermodynamical analysis of debismuthizing mechanism with calcium and magnesium // *Journal of Shenyang Institute of Gold Technology*. 1997. Vol. 16. Iss. 2. P. 110–115.

16. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Jiang Kai-xi. Fine debismuthizing with calcium, magnesium and antimony // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. Iss. 10. P. 2311–2316. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61013-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61013-3).

17. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. Iss. 6. P. 1207–1227. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.013>.

18. Paliwal M., Jung In-Ho. Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions // *Calphad*. 2009. Vol. 33. Iss. 4. P. 744–754. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.10.002>.

19. Notin M., Mejbar J., Bouhaijb A., Charles J., Hertz J. The thermodynamic properties of calcium intermetallic compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 220. P. 62–75.

20. Fan Jinlong, Wang Gang, Li Qing, Yang Haowei, Xu Shuo, Zhang Jie, et al. Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 194. P. 105348. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105348>.

21. Пат. № 2046832, Российская Федерация, С22В 13/00, С22В 7/00, С22В 13/02. Способ гидрометаллургической переработки щелочного сульфидно-сульфатного плава от плавки свинцового концентрата / Н. В. Ходов, М. П. Смирнов, О. К. Кузнецов, К. М. Смирнов; заявитель и патентообладатель Ходов Н. В. Заявл. 14.09.1992; опубл. 27.10.1995.

22. Пат. № 1192411, Российская Федерация, С25С 3/34. Способ переработки сплавов, содержащих свинец и висмут / О. Г. Зарубицкий, С. Н. Сутурин, А. А. Омельчук, В. Т. Мелехин, Ю. С. Корюков, В. Е. Дьяков [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии АН УССР. Заявл. 26.09.1983; опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.

23. Пат. № 106048224, Китайская Народная Республика, С22В 5/02, С22В 30/06. Способ ведения низкотемпературной восстановительной плавки висмутсодержащих соединений / Liu Weifeng, Fu Xinxin, Deng Xunbo, et al.; заявитель Central South University; Заявл. 30.06.2016; опубл. 26.10.2016.

References

1. Yukhin Yu. M., Mikhailov Yu. I. *Chemistry of bismuth compounds and materials*. Novosibirsk: Institute of solid state chemistry and mechanochemistry of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences; 2001, 360 p. (In Russ.).

2. Jung In-Ho, Kang Dae Hoon, Park Woo-Jin, Kim Nack, Ann Sang Ho. Applications of thermodynamic calculations to Mg alloy design: Mg–Sn based alloy development. *International Journal of Materials Research*. 2007;98(9):807–815. <https://doi.org/10.3139/146.101542>.

3. Smirnov M. P. *Lead refining and processing of intermediates*. Moscow: Metallurgy; 1977, 280 p. (In Russ.).

4. Polyvyanny I. R., Ablanov A. D., Batyrbekova S. A. *Bismuth*. Alma-Ata: Nauka; 1989, 316 p. (In Russ.).

5. Korolev A. A., Sergeichenko S. V., Timofeev K. L., Maltsev G. I., Voinkov R. S. Recycling of bismuth oxides. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*. 2021;23(3):155–165. [https://doi.org/10.17212/1994-6309-](https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.3-155-165)

2021-23.3-155-165. (In Russ.).

6. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Chang Yong-feng, Sun Shu-chen. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(5):1501–1505. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62622-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62622-9).

7. Castle J. F., Richards J. H. Lead refining: current technology and a new continuous process. In: *Advances in Extractive Metallurgy: An international symposium organized by the Institution of Mining and Metallurgy*. 18–20 April 1977, London. London: The Institution of Mining and Metallurgy; 1977, p. 217–234.

8. Hibbins S. G., Closset B., Bray M. Advances in the refining and alloying of low-bismuth lead. *Journal of Power Sources*. 1995;53(1):75–83. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02007-P](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02007-P).

9. Betterton J. O., Lebedeff Y. Debismuthing lead with alkaline earth metals. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*

Incorporated. 1936;121:205-225.

10. Evers D. Debismuthing by the Kroll-Betterton process. *Metallhüttenw.* 1949;2:129-133.

11. Davey T. R. A. Debismuthing of lead. *Journal of Metals*. 1956;3:341-350.

12. Iley J. D., Ward D. H. Development of a continuous process for the fine debismuthizing of lead. In: *Advances in Extractive Metallurgy: An international symposium organized by the Institution of Mining and Metallurgy*. 18–20 April 1977, London. London: The Institution of Mining and Metallurgy; 1977, p. 133-139.

13. Hancock P., Harris R. Solubility of calcium–magnesium–bismuth intermetallic in molten lead. *Canadian Metallurgy Quarterly*. 1991;30(4):275-276. <https://doi.org/10.1179/CMQ.1991.30.4.275>.

14. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Chang Yong-feng, Sun Shu-chen. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(5):1501-1505. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62622-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62622-9).

15. Lu Dian-kun, Liu Xue-shan, Ye Guo-rui, He Jia-qi. Thermodynamical analysis of debismuthizing mechanism with calcium and magnesium. *Journal of Shenyang Institute of Gold Technology*. 1997;16(2):110-115.

16. Lu Dian-kun, Jin Zhe-nan, Jiang Kai-xi. Fine debismuthizing with calcium, magnesium and antimony. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21(10):2311-2316. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61013-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61013-3).

17. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth. *Corrosion Science*. 2009;51(6):1207-1227. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.013>.

18. Paliwal M., Jung In-Ho. Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions. *Calphad*. 2009;33(4):744-754. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.10.002>.

19. Notin M., Mejbar J., Bouhajib A., Charles J., Hertz J. The thermodynamic properties of calcium intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;220:62-75.

20. Fan Jinlong, Wang Gang, Li Qing, Yang Haowei, Xu Shuo, Zhang Jie, et al. Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*. 2020;194:105348. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105348>.

21. Khodov N. V., Smirnov M. P., Kuznetsov O. K., Smirnov K. M. *Hydrometallurgical processing method of alkaline sulfide-sulfate melt from melting of lead concentrate*. Patent RF, no. 2046832; 1992. (In Russ.).

22. Zarubitsky O. G., Sutorin S. N., Omelchuk A. A., Mel'ekhin V. T., Kryukov Yu. S., Dyakov V. E., et al. *Processing method for lead- and bismuth-containing alloys*. Patent RF, no. 1192411; 1983. (In Russ.).

23. Weifeng L., Xinxin F., Xunbo D., et al. *Method of conducting low-temperature reduction melting of bismuth-containing compounds*. Patent CN, no. 106048224; 2016.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Королев Алексей Анатольевич,

кандидат технических наук,
главный инженер,
АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 1,
Россия

Сергейченко Сергей Вячеславович,

заведующий лабораторией,
Исследовательский центр АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 1,
Россия

Тимофеев Константин Леонидович,

кандидат технических наук,
доцент кафедры металлургии,
Технический университет Уральской
горно-металлургической компании;
начальник технического отдела
АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 1,
Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksey A. Korolev,

Cand. Sci. (Eng.),
Chief Engineer,
JSC Uralelectromed,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Sergey V. Sergeichenko,

Head of the Laboratory,
JSC Uralelectromed Research Center,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Konstantin L. Timofeev,

Cand. Sci. (Eng.),
Associate Professor of the Department of Metallurgy,
Technical University of the Ural Mining and Metallurgical
Company;
Head of the Technical Department
of JSC Uralelectromed,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Мальцев Геннадий Иванович,

доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный специалист,
Исследовательский центр АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 1,
Россия

Воинков Роман Сергеевич,

кандидат технических наук,
начальник исследовательского центра,
Исследовательский центр АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма, Успенский просп., 1,
Россия

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 22.10.2021; одобрена после рецензирования 30.11.2021; принята к публикации 29.12.2021.

Gennady I. Maltsev,

Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
Chief Specialist,
JSC Uralelectromed Research Center,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Roman S. Voinkov,

Cand. Sci. (Eng.),
Head of the Research Center,
Uralelectromed JSC Research Center,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflicts of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.10.2021; approved after reviewing 30.11.2021; accepted for publication 29.12.2021.