

На правах рукописи

Калашникова Мария Игоревна

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ НОВЫХ И
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ДЕЙСТВУЮЩИХ
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ
РУДНОГО СЫРЬЯ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ МЕДНО-
НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 05.16.02 – "Металлургия черных, цветных и редких металлов"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Санкт-Петербург - 2007

Работа выполнена в ООО «Институт Гипроникель»

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор, чл.-корр. РАН

Набойченко Станислав Степанович

Доктор технических наук,
профессор

Белоглазов Илья Никитич

Доктор технических наук,
профессор

Морачевский Андрей Георгиевич

Ведущая организация:

Институт «Гинцветмет»

Защита состоится «__» _____ 2007г в 16 час 00 мин

на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «СПбГПУ»

Автореферат разослан _____ 2007 г

Ученый секретарь

Доктор технических наук,
профессор

Кондратьев С.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Существующие на медно-никелевых предприятиях России технологии в основном сформировались в первой половине XX века и поэтому в значительной степени морально устарели, они неэкологичны из-за выбросов бедных SO₂ газов, не обеспечивают достаточно высокий уровень извлечения всех ценных компонентов (например, кобальта) и не поддаются современному уровню автоматизации. Кроме того, по мере истощения запасов богатых руд повышается необходимость разработки гидрометаллургических технологий переработки сырья, поскольку применительно к бедным концентратам пирометаллургические технологии становятся неэффективными. Единственной на предприятиях ОАО «ГМК «Норильский никель» относительно современная гидрометаллургическая технология - это автоклавная переработка пирротиновых концентратов, реализованная на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ), позволила решить ряд актуальных вопросов, главным из которых является сокращение выбросов сернистого газа в атмосферу. Однако из-за использования дорогостоящих реагентов и существенных потерь цветных и драгоценных металлов с отвальными хвостами несколько снижается рентабельность этого производства.

В связи с вышеизложенным назрела необходимость рассмотреть возможность совершенствования производства для устранения указанных недостатков. Работы в этом плане могут проводиться в трех направлениях, а именно:

- совершенствование существующих технологий;
- полный отказ от действующих технологий и переход на современные высокоэффективные гидрометаллургические схемы переработки рудного сырья;
- комплексный подход, включающий совершенствование действующего производства, разработку и постепенное внедрение новых эффективных технологий.

Первое направление представляется заманчивым, поскольку не требует существенных изменений действующих технологий и может относительно безболезненно внедряться в существующем производстве. В этом направлении постоянно ведутся работы, ряд из которых является достаточно перспективным. Однако, ограничиваясь только этим направлением, медно-никелевые предприятия России могут отстать в своем развитии от современных предприятий (что не даст возможности в будущем адекватно вписаться в мировую экономику).

Второе направление характерно для наблюдаемой в современной мировой практике, в особенности при создании новых предприятий, неуклонной тенденции к переходу на

гидрометаллургические технологии, которые обеспечивают комплексность использования сырья, экологическую безопасность и высокий уровень автоматизации. Однако перевод действующих предприятий на принципиально новые технологии вызывает необходимость высоких затрат на капитальное строительство и может привести к временному снижению объемов выпуска товарной продукции.

Третье направление, представляющееся предпочтительным, сочетает в себе достоинства двух указанных выше. Наряду с совершенствованием существующего гидрометаллургического производства целесообразно внедрение гидрометаллургических технологий применительно как к рудному сырью (в особенности с низким содержанием ценных компонентов), так и к промпродуктам действующего производства.

При выборе объектов для создания подобных технологий рационально в первую очередь исходить из принципов максимальной эффективности и целесообразности при минимальных капитальных затратах. Такие объекты могут, в свою очередь, также быть разделены на три группы:

- действующая в настоящее время на НМЗ технология автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) рудных пирротиновых концентратов (ПК);

- промпродукты металлургического производства, например, штейны, которые могут быть переработаны по самостоятельным гидрометаллургическим технологиям без существенного изменения технологической схемы предприятий в целом;

- никелевые и медные рафинировочные производства, где перерабатываются богатые концентраты флотации файнштейна с получением товарной продукции.

Такой подход к выбору направлений исследований и конкретных объектов для совершенствования технологий их переработки представляется наиболее рациональным, а обоснованная выше необходимость модернизации действующих технологий определяет актуальность настоящей работы.

Цель работы. Совершенствование существующих и разработка новых технологических схем переработки рудных концентратов и промпродуктов медно-никелевого производства.

Методы исследования. Термодинамический анализ, кинетические эксперименты с обработкой полученных данных по стандартным методикам; технологические опыты в лабораторном, укрупненном, пилотном, полупромышленном и промышленном масштабах. Методы химического и рентгенографического анализа продуктов, оптическая и рас-

тровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, математическое моделирование процессов.

Научная новизна работы

1 Определены закономерности поведения металлических, оксидных и сульфидных фаз промпродуктов медно-никелевого производства в процессах их выщелачивания в сернокислых растворах в окислительных, восстановительных и нейтральных условиях. Установлено, что:

1.1 Скорость окисления Ni в растворах CuSO_4 независимо от наличия кислорода определяется восстановлением ионов Cu^{2+} , которые в начальный период восстанавливаются до металлической меди и Cu_2O , далее металлическая медь взаимодействует с Cu^{2+} и превращается в куприт, после чего медь куприта частично восстанавливается никелем до металлической. Вследствие этого металлический никель окисляется с разными скоростями на разных этапах процесса. Абсолютные значения скоростей, полнота протекания реакций на каждом этапе и фазовый состав осадка зависят от концентраций хлор-иона и кислорода в растворе.

1.2 Особенность растворения NiO состоит в том, что процесс протекает циклически через образование оксидов никеля высших валентностей. Эти соединения растворяются с высокой скоростью, а выделяющийся при этом атомарный кислород вновь окисляет NiO.

1.3 Выщелачивание сульфидов реализуется поэтапно с последовательно-параллельным растворением исходных и сформированных промежуточных фаз.

В восстановительных условиях такими фазами являются упорные сульфиды: полидимит и высокосернистый пирротин. С повышением концентрации кислоты количество образующихся вторичных сульфидов снижается. С учетом того, что высокая концентрация кислоты обуславливает значительный переход никеля в раствор, сформулированы принципы организации технологии, обеспечивающей получение маложелезистого осадка с высоким извлечением в него цветных металлов.

При автоклавном выщелачивании в окислительных условиях вторичными фазами являются полидимит и элементная сера, образование которых приводит к резкому снижению скорости перехода цветных металлов в раствор. Скорость разложения вторичных фаз снижается с повышением концентрации кислоты. Для обеспечения глубокого перевода цветных металлов в раствор вторичные составляющие должны быть практически полностью окислены. В этом процессе наблюдается экстремальная зависимость перехода в раствор драгоценных металлов от концентрации кислоты, связанная с формированием вторичных форм платины и палладия ($(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$ и $\text{Cu}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_7$).

2 Выявлены закономерности процессов выделения никеля, меди и кобальта из сульфатных растворов с использованием различных осадителей: медно-никелевых штейнов, смеси металлического железа с серой, тиосульфатов натрия и кальция, а также сульфита кальция с элементарной серой. Установлено, что:

2.1 Независимо от типа осадителя выделение цветных металлов осуществляется с участием двух реагентов: 1 - сероводород, 2 - металлическое железо, сера или сульфит-ион; соотношение их концентраций в зоне реакции определяет фазовый состав осадка. Сформулирован механизм осаждения различных соединений никеля и меди в зависимости от типа реагента и режимов процесса, и направленного формирования сульфидных форм металлов в осадке.

2.2 При осаждении сульфидов меди, никеля и кобальта из растворов, содержащих цинк, определен механизм и сформулированы принципы технологии, предотвращающей соосаждение цинка с сульфидами других металлов.

3 При взаимодействии элементарной серы с гидроксидами кальция и натрия в присутствии окислителя наблюдается экстремальная зависимость концентрации тиосульфатной серы в растворе от температуры и парциального давления кислорода, связанная с различиями во влиянии параметров процесса на скорость окисления серы до тиосульфатной, сульфитной и сульфатной форм.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1 Разработана и проверена в пилотном масштабе новая технология переработки пентландит-пирротиновых концентратов предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель». Реализация ее на Норильском комбинате как альтернативной действующей технологии позволяет повысить извлечение цветных металлов на 8-10% (абс.) и снизить операционные расходы на получение и дальнейшую переработку полученного концентрата до товарной продукции. Технология может быть реализована на имеющемся оборудовании с небольшими дополнительными капитальными вложениями. Увеличение прибыли только за счет повышения извлечения цветных металлов (Ni на 2450 т/год, Cu на 2323 т/год, Co на 528 т/год) составляет ~130 млн. USD/год. Использование этой технологии комбинате «Печенганикель» позволит только за счет выпуска дополнительного количества цветных металлов (Ni 1975 т/год, Cu 940 т/год, Co 497 т/год) увеличить прибыль на 105 млн. USD/год и полностью решить проблему загрязнения атмосферы, как России, так и приграничных стран.

2 Разработана и проверена в полупромышленном масштабе технология сернокислотного выщелачивания штейнов, обеспечивающая получение маложелезистых сульфидных концентратов, снижение выбросов SO_2 и увеличение извлечения цветных и драгоценных металлов, а также попутное получение дополнительных продуктов, таких как железокислые красные и цинковые белые пигменты. Технология позволяет повысить эффективность переработки как сульфидного, так и бедного окисленного никелевого сырья, что особенно важно применительно к переработке окисленных никелевых руд. Результаты работы использованы в ТЭО для ОАО «Кольская ГМК» и Уфалейского никелевого комбината. Экономическая эффективность даже при частичной переработке Cu-Ni штейнов составляет 10 млн. USD/год при сроке окупаемости капитальных вложений 2,6 года. Для условий Уфалейского никелевого комбината эффективность составляет 13 млн. USD/год при сроке окупаемости капитальных вложений 2 года.

3 Усовершенствована разработанная специалистами ОАО «Кольская ГМК» технология двухстадийного выщелачивания магнитной фракции никелевого концентрата (МФ). Усовершенствованная технология гарантирует минимальные потери драгоценных металлов, открывает возможность повышения (в 5-10 раз) их содержания в концентрате, что позволяет сократить затраты на последующее получение товарной продукции. Прирост чистой прибыли по сравнению с действующей технологией составляет 12,2 млн. USD/год. Построена промышленная установка на комбинате «Североникель» и начато ее освоение.

4 Разработана и совместно со специалистами ОАО «Кольская ГМК» внедрена в промышленном масштабе технология выщелачивания медного огарка в составе новой технологической схемы переработки медного концентрата на комбинате «Североникель». Реализация этой технологии за счет повышения извлечения и снижения операционных затрат обеспечила экономический эффект в объеме ~12,9 USD/т товарной меди.

5 Предложены новые технические решения:

5.1 режим АОВ пирротинсодержащих концентратов;

5.2 одностадийный способ получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CaS_2O_3 ;

5.3 способ осаждения Ni, Cu и Co из раствора нефильтрованным реагентом, полученным при синтезе CaS_2O_3 ;

5.4 принципиально новый процесс выщелачивания промышленной закиси никеля;

5.5 режим осаждения сульфидов Ni и Co селективно от Zn.

На первые 3 решения получены патенты, на остальные поданы заявки на патенты.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих симпозиумах и конференциях: Проблемы комплексного использования руд (Санкт-Петербург 1996); Clean technology for the mining industry, (Santiago, Chile 1996); 2-ой Конгресс обогатителей стран СНГ (Москва 1999); Metallургические технологии и экология (Санкт-Петербург 2000); Metallургические технологии и экология (Санкт-Петербург 2001); Научные основы и практика разведки и переработки руд и технологического сырья с извлечением драгоценных металлов (Екатеринбург 2002); Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies: Aqueous and Electrochemical Processing. (San Diego, California USA 2003); Metallургия цветных и редких металлов (Красноярск 2003); Hydrometallurgy of Copper (Santiago, Chile 2003); International Conference on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. (Alberta, Canada 2004); Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials (San Diego, California USA 2006); Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспектива (Казахстан, Алматы 2006).

Отдельные результаты работы докладывались также на заседаниях научно-технических советов ОАО «Институт Гипроникель» и ОАО «Кольская Горно-металлургическая компания».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 статей и докладов, получено 3 патента на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка из 366 наименований и приложения. В работе содержится 342 страницы основного текста, в том числе 128 рисунков и 67 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и основные задачи работы.

Первая глава представляет анализ современного состояния теории и практики переработки сульфидного медно-никелевого сырья и промпродуктов металлургического производства. Намечены основные направления исследований (рисунок 1).

Вторая глава посвящена вопросу развития теории процессов, протекающих при выщелачивании в сульфатных растворах продуктов, содержащих никель и медь в сульфидных, металлических и окисленных формах. Рассмотрено поведение цветных и драгоценных металлов при выщелачивании материалов различного химического и фазового составов в окислительных, нейтральных и восстановительных условиях.

Третья глава содержит материалы по развитию теории процессов выделения никеля, меди и кобальта из сульфатных растворов в виде богатых селективных и коллективных

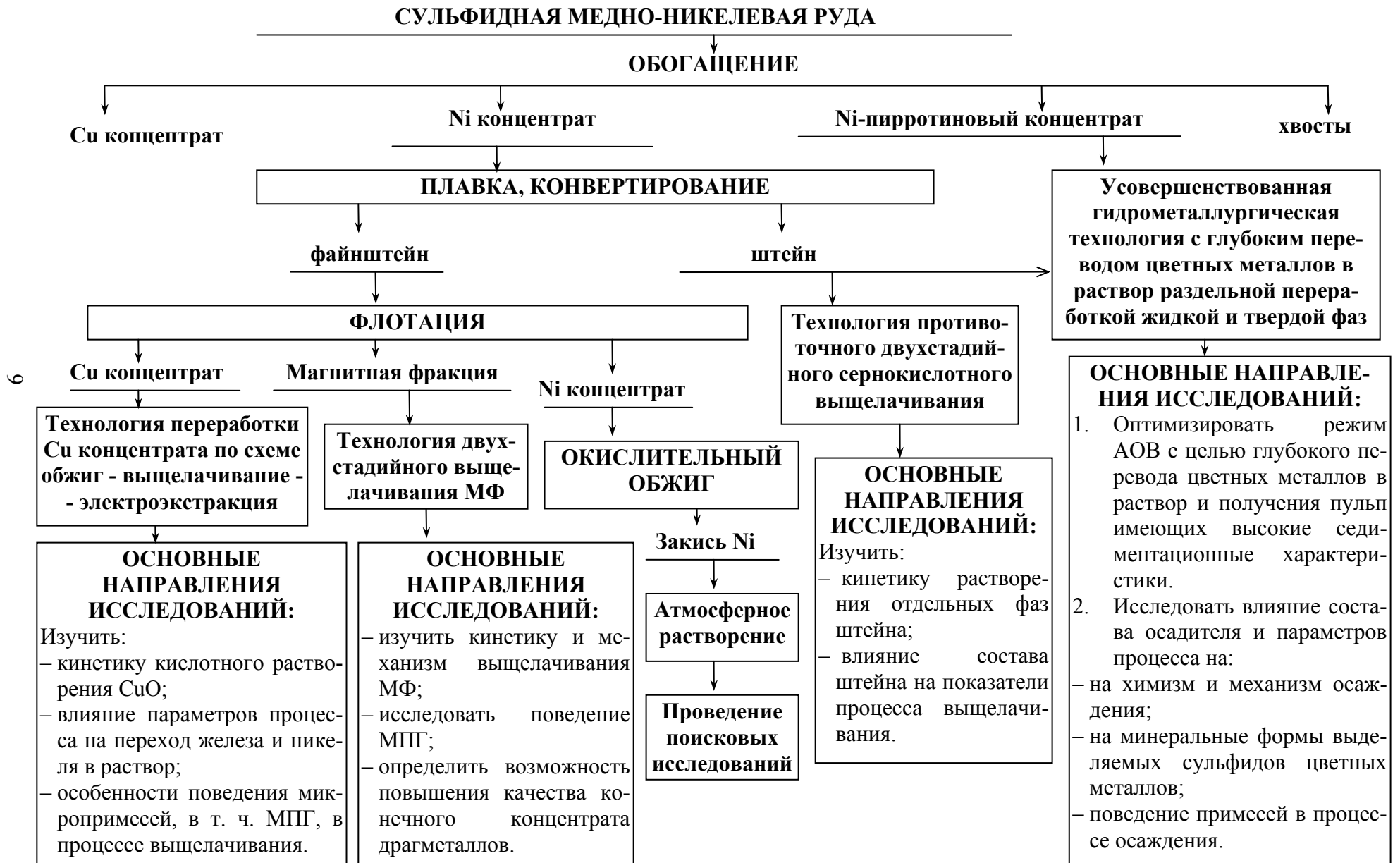


Рисунок 1. Основные направления экспериментальных исследований

концентратов при использовании в качестве реагентов-осадителей медно-никелевых штейнов, смеси металлического железа с серой, тиосульфатами натрия и кальция, а также сульфитом кальция с элементарной серой.

Четвертая глава включает результаты исследований по разработке технологий переработки рудного никельсодержащего сырья. Предложены варианты организации усовершенствованной технологии гидрометаллургической переработки пентландит-пирротиновых концентратов с различным содержанием никеля и породообразующих. Рассмотрена возможность организации технологии сернокислотного выщелачивания ОНР с использованием тиосульфата кальция в качестве осадителя никеля и кобальта из растворов, обеспечивающая получение концентратов с отношением Ni/Zn в ~20 раз большим, чем в варианте сероводородного осаждения.

Пятая глава содержит материалы по разработке технологии двухстадийного сернокислотного противоточного выщелачивания штейнов.

Шестая глава посвящена вопросам совершенствования технологий рафинирования флотируемого и продуктов его флотационного разделения. Она включает материалы по разработке:

- технологии переработки медного концентрата флотации флотируемого по схеме обжиг - выщелачивание – электроэкстракция и ее промышленному освоению;
- технологии 2-х стадийного выщелачивания магнитной фракции никелевого концентрата и ее промышленным испытаниям;
- технологии совместной гидрометаллургической переработки магнитной фракции и шламов электрорафинирования никеля.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

- 1. В отличие от одностадийного механизма атмосферного сернокислотного растворения металлических Ni и Cu, и CuO процесс выщелачивания металлического Ni в растворе сернокислой меди протекает в 3 стадии с образованием в зависимости от концентрации Cl^- и O_2 различных количеств металлической меди, куприта и основных сульфатов меди.**

Изучение кинетики окислительного сернокислотного выщелачивания металлических меди (цементная медь) и никеля (МФ) при атмосферном давлении и температуре менее 100°C показало однотипный характер протекания этих процессов. В интервале концентраций H_2SO_4 0,05-1 моль/дм³ и парциального давления кислорода 0,01-0,05МПа процесс

характеризуется нулевым порядком по кислоте и половинным по кислороду. Лимитирующей стадией является адсорбция кислорода на реакционной поверхности.

Исследовано выщелачивание оксида меди применительно к огаркам обжига медного концентрата флотации фанштейна, основной фазой которых является тенорит (CuO). Изменение состава медных огарков, связанное режимом обжига, практически не влияет на извлечение меди, но существенно сказывается на поведении никеля и железа:

- извлечение меди в раствор при выщелачивании всех проб огарков примерно одинаково $\sim 99\%$, при этом начальная скорость ее перехода в раствор возрастает с повышением содержания серы в огарке;

- наличие в пробе повышенного содержания общей серы приводит к увеличению извлечения в раствор железа и никеля, что связано с присутствием их в исходной пробе в виде основных сульфатов;

- извлечение железа в раствор напрямую связано с содержанием, как серы, так и двухвалентного железа в исходном огарке.

Скорость перехода меди в раствор пропорциональна концентрации кислоты в степени 0,5. Наиболее медленной стадией процесса является сорбция и активация ионов водорода на реакционной поверхности зерна.

Для всех рассмотренных выше процессов экспериментальные результаты легко обрабатываются по стандартным методикам и адекватно описываются стандартной моделью «сжимающегося ядра» без возникновения внутридиффузионных ограничений. Изменение параметров процесса и состава раствора существенным образом не влияют на основные наблюдаемые закономерности.

Значительно более сложный характер имеет процесс растворения металлического никеля в растворе сульфата меди. Проведенные исследования показали, что независимо от наличия и или отсутствия хлор-иона и окислителя в системе процесс можно разделить на три этапа (рисунок 2):

- в начальный период наряду с выделением металлической меди осаждается Cu_2O , что приводит к превышению скорости осаждения меди по сравнению с растворением никеля;

- на втором этапе скорость перехода никеля в раствор падает практически до нуля, а осаждение меди продолжается по реакции взаимодействия металлической меди с медным купоросом с образованием куприта;

– в конечный период скорость перехода никеля в раствор превышает скорость осаждения меди благодаря протеканию реакции восстановления меди Cu_2O до металлической.

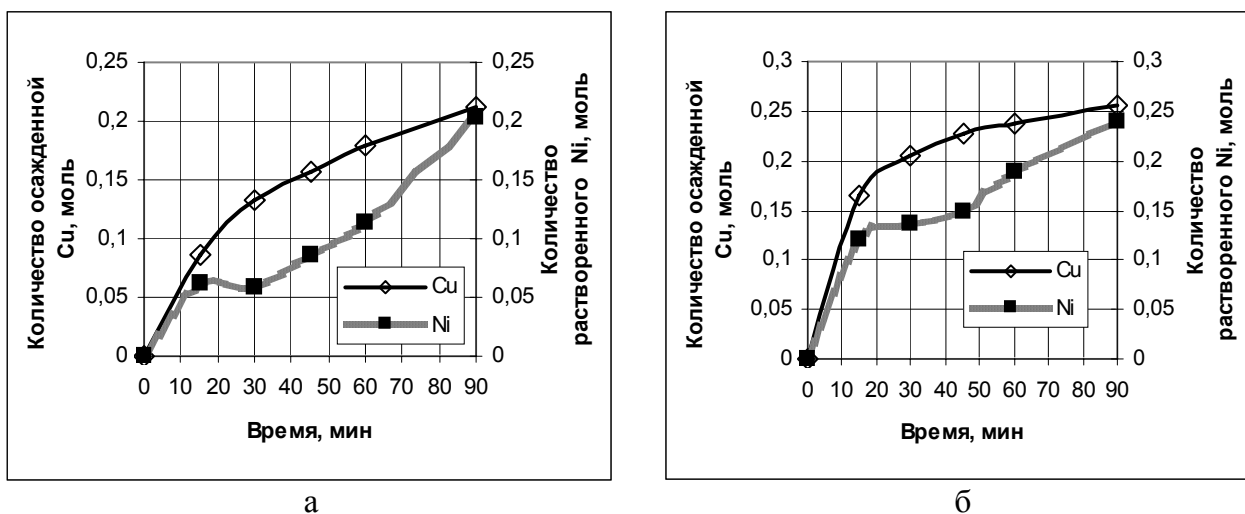


Рисунок 2. Поведение Cu и Ni в процессе растворения металлического никеля в растворе CuSO_4 в отсутствие Cl^- без окислителя (а) и при окислении кислородом (б)

Анализ потенциалов возможных полуреакций показал, что такой характер протекания процесса связан с изменением pH по ходу выщелачивания и, соответственно, преобладанием того или иного взаимодействия:



Выявлено влияние хлор-иона на поведение никеля в процессе растворения в кислых и медистых растворах. Установлено, что повышение содержания хлор-иона при окислительном растворении не влияет на скорость и полноту взаимодействия никеля с кислотой, а в растворах медного купороса приводит к повышению pH и торможению процесса. В то же время скорость цементационного взаимодействия существенно возрастает даже при наличии окислителя в системе. На основании данных рентгенографического анализа (таблица 1) показано, что возрастание извлечения никеля при окислительном выщелачивании растворами медного купороса в присутствии хлор-иона объясняется резким увеличением доли цементационного процесса, скорость которого в присутствии Cl^- выше, чем окислительного растворения никеля.

Таблица 1. - Результаты рентгенографического исследования кеков опытов по растворению металлического никеля (никелевого порошка трубчатых печей) в растворе сульфата меди с окислением кислородом

Хлор-ион – 0 мг/дм ³					
Время, мин	15	30	45	60	90
Ni	максимальное	постоянно уменьшается			минимальное
Cu	<Ni	=Ni	=Ni	>Ni	>Ni
Cu ₂ O	максимальное	основа	основа	основа	основа
NiO	<5%	<5%	<5%	<5%	<5%
основной сульфат Cu	минимальное	заметное количество			
Хлор-ион – 500 мг/дм ³					
Время, мин	15	30	45	60	90
Ni	максимальное=Cu	уменьшается		минимальное	
Cu	минимальное=Ni	соизмеримо с купритом, но несколько ниже			
Cu ₂ O	максимальное	основа	основа	основа	основа
NiO	мало	мало	мало	мало	мало
основной сульфат Cu	минимальное	заметное количество			

2. Атмосферное сернокислотное растворение бунзенита реализуется путем создания ОВП ~1,4 В, инициирующего самопроизвольное протекание процесса по окислительно-восстановительному механизму.

Промышленная закись никеля является очень упорным в отношении выщелачивания материалом, и для ее растворения требуются температуры 180°C и выше, несмотря на достаточно высокую термодинамическую вероятность растворения бунзенита в сернокислых растворах по реакции:



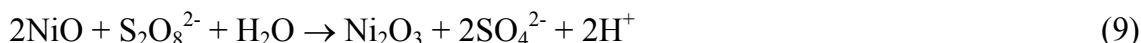
Известно, что в отличие от закиси, окись никеля (Ni₂O₃) легкорастворима, причем исходя из величины окислительно-восстановительного потенциала, наблюдаемого в процессе (1,32 В при pH=1,1) процесс протекает с выделением не молекулярного кислорода, а перекиси водорода или атомарного кислорода:



Анализ потенциалов полуреакций окисления закиси никеля и растворения его окиси (7) и (8) показывает возможность реализации процесса растворения бунзенита через окисление никеля до трехвалентного. Однако, являясь низкотемпературной формой, в промышленной закиси никеля его окись полностью отсутствует. Поэтому, в систему необходимо подать достаточно сильный окислитель для «зажигания» процесса.

Проведенные опыты по выщелачиванию промышленной закиси никеля с использованием в качестве окислителя персульфата калия (K₂S₂O₈) показали, при расходе кислоты ~120% от стехиометрии реакции (1) и поддержании величины ОВП на уровне ~1,4В от-

носителем водородного электрода в раствор за 3 часа при 90°C переходит ~95% никеля. При этом суммарный (за все время опыта, с учетом начальной порции) расход подаваемого окислителя находится на уровне ~10% от стехиометрии реакции:



Введение внешнего окислителя требуется только для создания необходимой величины ОВП и поддержания его по ходу процесса. Скорость процесса определяется величиной ОВП (рисунок 3а) и температурой процесса (рисунок 3б), а степень вскрытия, наряду с этими факторами, зависит как от общей продолжительности выщелачивания, так и от конечной концентрации кислоты (таблица 2).

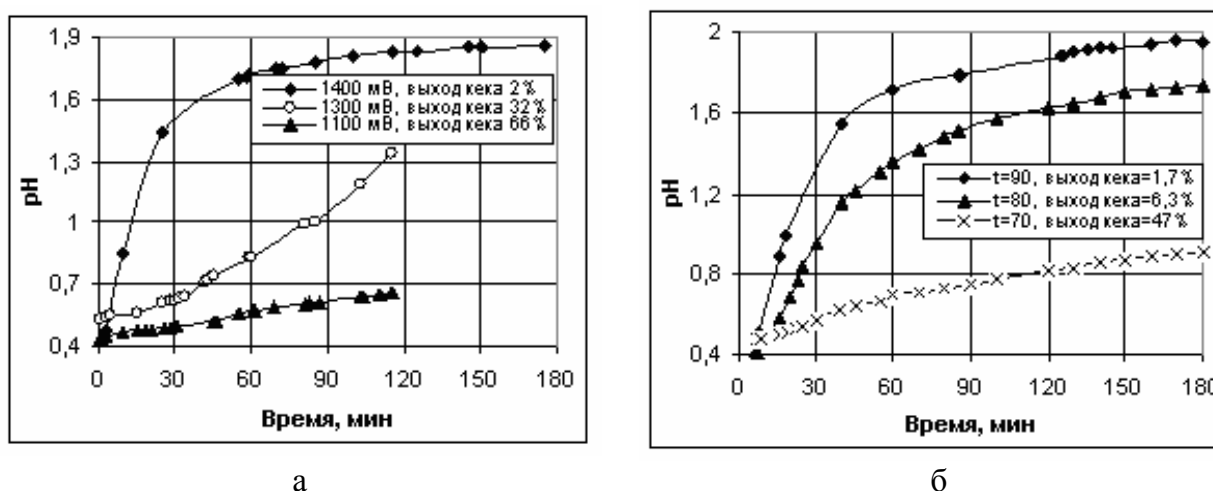


Рисунок 3. Влияние величины ОВП (относительно водородного электрода), мВ (а) и температуры, °С (б) на скорость изменения рН при выщелачивании бунзенита (Ж:Т=36)

Таблица 2. – Показатели растворения промышленной закиси никеля при температуре 90°C, ОВП ~1,4 В относительно водородного электрода и продолжительности 3 часа

Расход H ₂ SO ₄ , % от стехиометрии реакции (2)	Расход окислителя, % от стехиометрии реакции (4)	Конечное значение рН при (90°C)	Выход кека, %	Содержание H ₂ SO ₄ в конечном растворе, г/дм ³	Извлечение в раствор, %	
					Ni	Fe
65	18	2,48	~40	3,7	60	<20
105	14	2,22	10	4,5	89	84
120	14	1,95	1,7	8,0	95	96
146	18	1,54	0,7	11,3	97	98

На основании этого можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является окисление закиси никеля до окиси. Определена оптимальная величина ОВП ~1,4В относительно водородного электрода.

Таким образом, впервые показана и экспериментально подтверждена возможность растворения высокотемпературной модификации бунзенита (промышленной закиси ни-

келя) в сернокислых растворах при температурах ниже 100°C, что создает предпосылки для разработки принципиально новых, не имеющих в мировой практике аналога технологий рафинирования фанштейна и никелевого концентрата его флотационного разделения. На основании теоретических предпосылок и экспериментальных данных предложен механизм этого процесса.

3. Выщелачивание сульфидных промпродуктов протекает многоступенчато с последовательно-параллельной реализацией реакций растворения и осаждения различных фаз, вследствие чего механизм и состав образующейся твердой фазы изменяется в зависимости от параметров процесса.

Кинетические закономерности выщелачивания сульфидных промпродуктов, как в окислительной, так и в восстановительной среде имеют очень сложный характер, порядки реакций на разных этапах процесса и при изменении параметров существенно меняются как по величине, так и по знаку. Это связано со сложным фазовым составом исходных материалов, отмечается существенная разница во влиянии всех факторов на скорость и полноту разложения отдельных фазовых составляющих, что приводит к изменению химизма и механизма процессов, протекающих при различных параметрах, и делает невозможным применение стандартных методов обработки кинетических данных.

Поведение сульфидов в восстановительной среде изучалось применительно к процессу сернокислотного выщелачивания штейнов. Исследования проводились на большом количестве проб (более 20) штейнов разных переделов, разнообразного химического и фазового составов (таблица 3).

Таблица 3. – Химические составы исходных штейнов, %

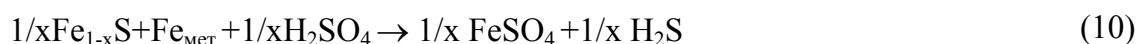
штейны	Основные компоненты					прочие			
	Fe	Ni	Co	Cu	S	Zn	Pb	Mn	As
Медно-никелевые:									
АП	12-37	16-35	0,2-0,4	15-34	23-24				
ОЭП	29-58	6-18	0,5-2,2	5-27	21-25				
РТП	32-53	6-17,5	0,4-2,1	5-20	22-27				
ПВП	32,6	25,7	0,6	10,4	26				
Никелевый	62,4	4,4	1,3	0,35	21				
Медно-цинковый	45,2	0,96	-	14,4	24	2,4	6,7	0,96	
Медный	25,9	-	-	45,8	24				0,4

В процессе выщелачивания происходит вскрытие различных составляющих штейнов, причем в зависимости от химического и фазового состава исходных материалов меняется

также состав остатков выщелачивания и количество железа, которое можно селективно перевести в раствор за 1 стадию.

Выявлены основные закономерности поведения сульфидных фаз штейна в зависимости от температуры, давления сероводорода и концентрации кислоты, двухвалентного железа и никеля в растворе. С учетом данных рентгенографического анализа твердых остатков выщелачивания различных проб штейнов, а также показателей извлечения в раствор железа, никеля и кобальта в зависимости от расхода серной кислоты выявлен характер влияния фазового состава на химизм и показатели процесса.

Как показали результаты исследований даже при условии оптимального для сернокислотного выщелачивания состава исходного штейна, т.е. при высокой степени его металлизации и присутствии основной части железа в форме троилита, получить за 1 стадию выщелачивания продукт с содержанием железа менее 4% (т.е. соответствующий по составу фاینштейна) не удастся. Обычно кеки одностадийного выщелачивания содержат не менее 20-30% железа. Для практически полного удаления железа требуется организация процесса в 2 стадии по противотоку, причем основополагающим параметром, обеспечивающим получение богатого по цветным металлам концентрата, является правильное распределение кислоты по стадиям процесса. На основании изучения кинетики, химизма и механизма выщелачивания штейнов показана возможность глубокого селективного удаления железа из штейнов практически любого состава. Установлена взаимосвязь между фазовым составом исходного штейна и оптимальным распределением кислоты по стадиям процесса, который соответствует для первой стадии теоретически необходимому для реализации реакций растворения троилита, металлических и окисленных фаз:



Поведение составляющих сульфидных промпродуктов в условиях окислительного процесса изучалось применительно к кеку атмосферного выщелачивания МФ. По своему химическому и фазовому составу этот продукт близок к никелевому концентрату флотации фاینштейна, но содержит меньше никеля и обогащен медью. Отличительной его особенностью является высокое содержание МПГ.

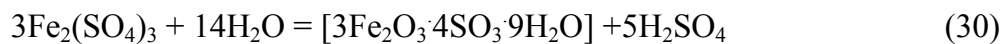
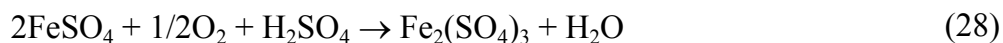
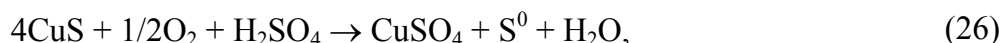
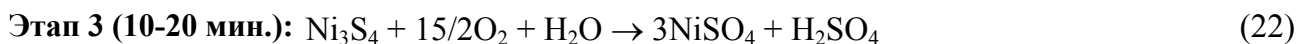
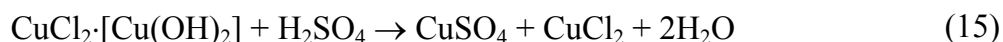
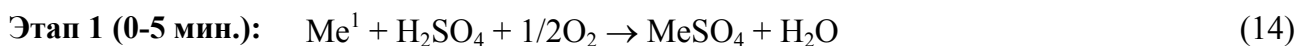
Исследование кинетики АОВ кека атмосферного растворения МФ показало, что ход кривых сложным образом зависит от параметров процесса, и обработка полученных дан-

ных стандартными методами не представляется возможной. Изменение условий выщелачивания в данном случае еще в большей мере влияет на механизм процесса, чем при сернокислотном выщелачивании штейнов.

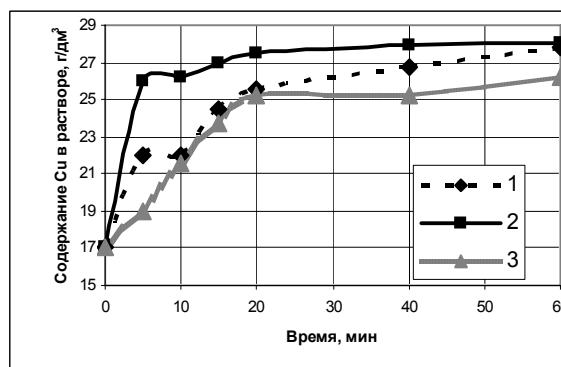
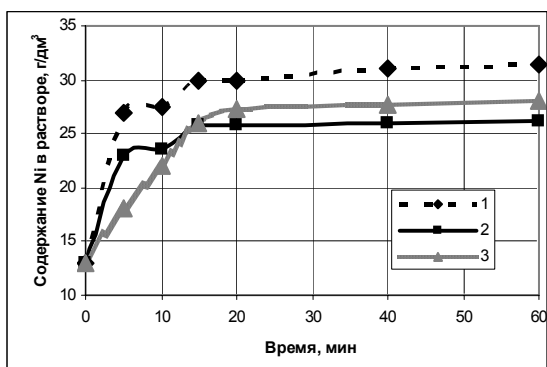
На основании результатов экспериментальных исследований с использованием данных рентгенографического анализа твердых остатков выщелачивания и их электронной микроскопии, а также с учетом термодинамически возможных превращений сульфидов никеля определен механизм протекающих процессов, связанный с последовательно-параллельным растворением и осаждением различных фаз.

Выявлена стадильность процесса и показано, что разложение никель- и медьсодержащих фаз происходит в 4 этапа (рисунок 4).

Для каждого этапа показаны основные химические реакции:



¹ Me – Cu, Ni, Fe и Co.

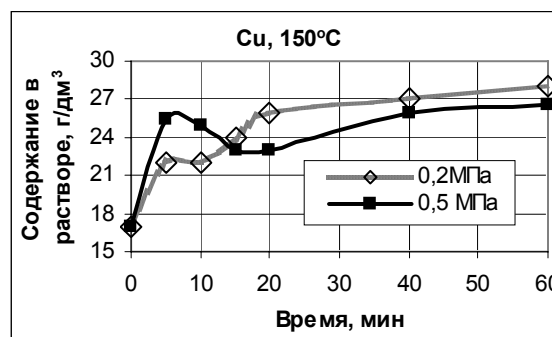
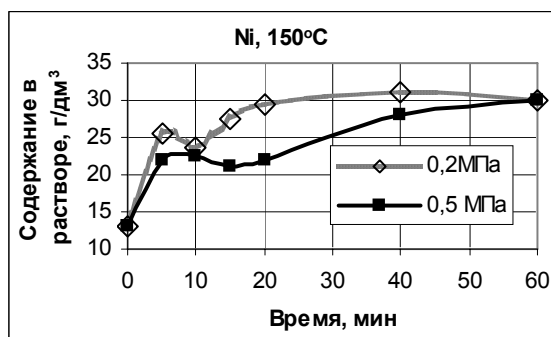


а б
Рисунок 4. Влияние исходного содержания H_2SO_4 , $г/дм^3$ (1 – 34, 2 – 74, 3 – 150 при температуре $160^\circ C$ и $P_{O_2}=0,2 MPa$ на содержание Ni (а) и Cu (б) в растворе

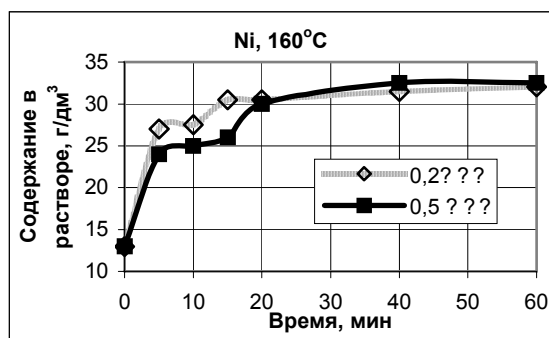
Установлено и объяснено влияние параметров процесса на полноту протекания указанных реакций, связанное для никеля и меди в первую очередь с формированием и окислением, соответственно, полидимита и элементарной серы.

С повышением концентрации кислоты наблюдается тенденция к снижению скорости и полноты перехода металлов в раствор. Независимо от концентрации кислоты переход никеля в раствор в основном заканчивается за 20 минут. Растворение меди продолжается тем дольше, чем ниже содержание свободной кислоты.

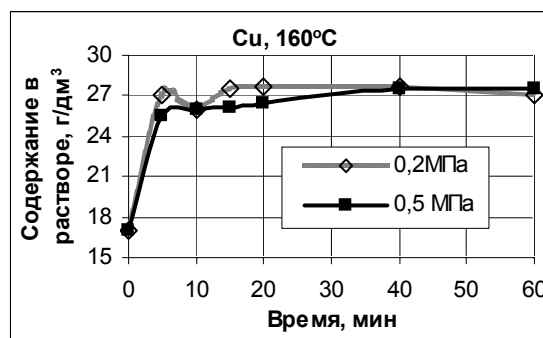
Отмечается снижение скорости перехода никеля (рисунок 5 а) и меди (рисунок 5 б) в раствор с повышением парциального давления кислорода с 0,2 до 0,5 МПа, однако с повышением температуры эта разница практически нивелируется (рисунок 6 а, б). При $150^\circ C$ конечное содержание никеля в растворе не зависит от парциального давления кислорода, а для меди эта разница невелика. При $160^\circ C$ наблюдается слабое возрастание содержания обоих металлов в конечном растворе с повышением давления кислорода.



а б
Рисунок 5. Влияние парциального давления кислорода при температуре $150^\circ C$ и исходной концентрации кислоты $34 г/дм^3$ на содержание металлов в растворе



а



б

Рисунок 6. Влияние парциального давления кислорода при температуре 160°C и исходной концентрации кислоты 34г/дм³ на содержание металлов в растворе

4. Особенности поведения платиновых металлов при выщелачивании различных промпродуктов металлургического производства определяются процессами формирования и разложения вторичных фаз, содержащих металлы платиновой группы, закономерности которых зависят от параметров растворения, условий формирования и состава фаз исходных материалов.

При выщелачивании металлизированных фаз на основе никеля и меди переход платиновых металлов в раствор незначителен и серьезного влияния параметров процесса на их поведение не наблюдается. Платина и палладий в раствор не переходят, родий и иридий извлекаются из твердой фазы незначительно (в пределах 1-7%), рутений растворяется существенно – до 43%.

При кислотном выщелачивании медного огарка в раствор переходят 10-15% Pt и Rh, причем Pd и Ru не выщелачиваются. В данном случае определяющим являются формы МПГ, формирующиеся в процессе обжига и охлаждения. Так, палладий концентрируется в сульфидной составляющей, а часть платины остается в металлической форме и при охлаждении окисляется с образованием кислоторастворимых форм.

Подтверждением сульфидирования палладия и ассоциации его с остаточными сульфидами меди являются результаты флотации остатка выщелачивания медного огарка – распределение палладия по продуктам флотации аналогично распределению серы. При относительно более высоком содержании серы извлечения платины и палладия во флотоконцентрат находятся на одном уровне, однако с понижением сульфидной составляющей в остатке выщелачивания медного огарка извлечение платины при флотации снижается по сравнению с палладием (таблица 4).

Таблица 4. – Результаты флотации остатков выщелачивания медного огарка с различным содержанием в них серы

Продукты	Содержание				Извлечение, %			
	% Cu	г/т Pt	г/т Pd	% S	Cu	Pt	Pd	S
остаток выщелачивания Cu огарка 2	9	3,2	36,8	1,56				
Флотоконцентрат (опыт 1)	29,9	21,7	267	13,1	35	72	73	89
Флотоконцентрат (опыт 2)	33,9	24,3	318	15,1	32	64	68	81
Флотоконцентрат (опыт 3)	39,4	30,4	373	19	32	69	70	89
остаток выщелачивания Cu огарка 3	9,3	3,2	43	0,61				
флотоконцентрат	28,9	76,8	1400	19,8	7,1	54,9	74,5	74,2

При выщелачивании сульфидов в восстановительной среде МПГ в раствор не переходят, и концентрируются в остатке выщелачивания. В условиях автоклавного окислительного выщелачивания переход МПГ в раствор возрастает с повышением температуры, парциального давления и содержания хлор-иона в растворе. Зависимость перехода платиновых металлов в раствор от концентрации серной кислоты имеет экстремальный характер (рисунок 7), причем форма кривых для Pt и Ru практически повторяет аналогичную зависимость для меди с максимумом при содержании H_2SO_4 30г/дм³. Для палладия, родия и иридия характерно максимальное извлечение в раствор при более низких концентрациях кислоты ~10г/дм³.

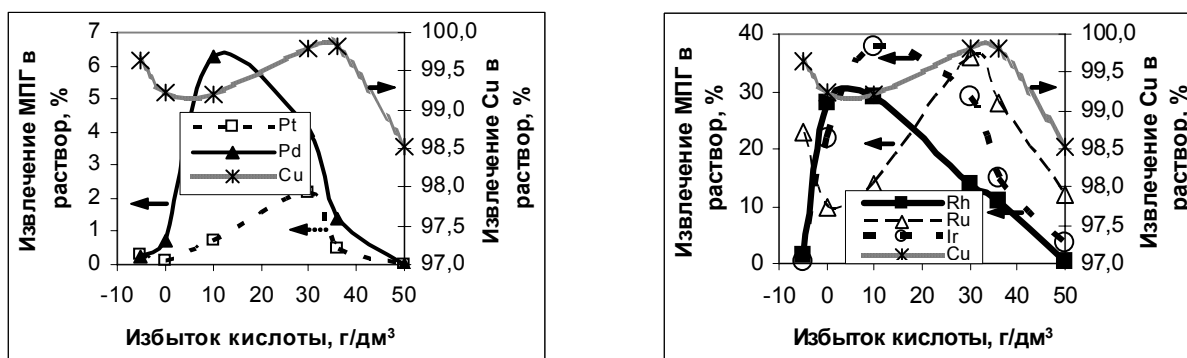


Рисунок 7. Зависимость извлечения МПГ и Cu в раствор от избыточного расхода H_2SO_4 в процессе АОВ остатка атмосферного растворения МФ при температуре 160°C, $PO_2=0,2$ МПа и длительности 1 час

В целом характер поведения платиновых металлов определяется в основном формированием и разложением вторичных сульфидных фаз. Образование вторичных соединений палладия, родия и иридия происходит при более высоких значениях ОВП, чем платины и рутения. Кроме того, при более высоких значениях pH раствора вторичные сульфиды, содержащие МПГ, более устойчивы. Максимальная степень перехода в раствор наблюдается для Ru, минимальная – для Pt. Эти соображения подтверждены результата-

ми исследования. Рентгенографический анализ кеков выщелачивания показал присутствие вторичных сульфидов палладия и платины: $(Pt,Pd,Ni)S$ и $Cu_3Pd_{13}S_7$.

Присутствие хлор-иона в исходном растворе при одинаковом извлечении в раствор цветных металлов приводит к повышению перехода в раствор всех платиновых металлов за исключением рутения. Однако изменение таких параметров процесса как температура или парциальное давление кислорода оказывают более существенное влияние на поведение МПГ. Так, снижение температуры со $160^{\circ}C$ до $140^{\circ}C$ при концентрации хлор-иона в исходном растворе $2г/дм^3$ уменьшает переход платиновых металлов в раствор в значительно большей степени, чем использование растворов, не содержащих ионы хлора.

5. При выделении никеля, меди и кобальта из сульфатных растворов с использованием различных осадителей: медно-никелевых штейнов, смеси металлического железа с серой, тиосульфатов натрия и кальция, а также сульфита кальция с элементарной серой, химический и фазовый состав осадка определяется как типом и составом реагента, так и параметрами процесса.

Исследованы процессы выделения никеля меди и кобальта из сульфатных растворов с использованием медно-никелевых штейнов, смеси металлического железа с серой, тиосульфатами натрия и кальция, а также сульфитом кальция с элементарной серой. Применение этих реагентов позволяет выделить цветные металлы из раствора в виде концентратов, содержащих не менее $40-45\% \sum Ni+Co+Cu$. Наряду с другими достоинствами они относятся к наиболее дешевым, эффективным и экологичным осадителям. Установлено, что химический и фазовый состав осадка определяется как типом и составом осадителя, так и параметрами процесса (таблица 5); определены условия необходимые для осаждения определенных минеральных форм.

Применение штейнов для осаждения цветных металлов из растворов наряду с исключением затрат на реагенты позволяет удалить из штейнов основную часть железа, снизив тем самым затраты на их дальнейшую переработку.

Исследовано влияние параметров осаждения цветных металлов из раствора штейнами и их химического и фазового состава на химизм, механизм и кинетику процесса. Показано, что наиболее сильное влияние оказывает наличие окислителей в системе, концентрация кислоты и состав исходного штейна.

Как показали результаты рентгенофазового исследования, формы осажденных сульфидов зависят от состава штейна и условий ведения процесса. Особенно наглядно это иллюстрируется на примере никеля. При использовании штейна с низкой степенью ме-

таллизации в продукте осаждения вторичные сульфиды никеля представлены двумя формами – миллеритом (γ -NiS) и, в меньшей мере, хизлевудитом (Ni_3S_2). По мере увеличения степени металлизации основной вторичной фазой никеля становится хизлевудит.

Таблица 5. Основные фазы, формирующиеся в процессе осаждения цветных металлов из растворов с использованием опробованных осадителей

реагент	Определяющий параметр	Основные фазы осадка
штейн, $\text{Fe} + \text{S}^0$	Повышение содержания металлического железа	Возрастет содержание Ni_3S_2 ; Cu_5FeS_4 и содержание кобальта в ферроникеле. Снижается содержание NiS; CuS и CoS
	Повышение интенсивности перемешивания	Возрастает содержание Ni_3S_2 и снижается NiS. Присутствуют CuS и CoS
тиосульфат	Снижение pH	Возрастает содержание Ni_3S_4 и снижается NiS_2 . Основная часть меди всегда присутствует в виде CuS.
	Повышение температуры процесса	Всегда присутствуют NiS_2 и CuS. Возрастает содержание $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Повышение содержания кобальта в растворе	Всегда присутствуют NiS_2 и CuS. Возрастает содержание $(\text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$ и снижается NiS_2
$\text{SO}_3^{2-} + \text{S}^0$	Повышение содержания серы в осадителе	Снижается содержание Cu^0 и Cu_2O . Присутствуют CuS; $\text{Cu}_{1,765}\text{S}$; $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, причем содержание серы в сульфидах возрастает.
	Повышение температуры процесса	Возрастает содержание Cu^0 ; $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и снижается Cu_2O . Присутствуют различные сульфиды меди, состав которых зависит от прочих условий.
	Снижение pH	Общее содержание сульфидов снижается.

Установлено различное влияние изменения условий перемешивания на показатели процесса при использовании штейнов с разной степенью металлизации. Показано, что повышение интенсивности перемешивания приводит к снижению концентрации H_2S в зоне реакции и уменьшению доли реакции сероводородного осаждения миллерита:



Для штейнов низкой металлизацией процесс сдвигается в сторону обменного механизма:



и снижается скорость и полнота осаждения цветных металлов. Для высоко металлизированных штейнов результатом является увеличение доли реакции осаждения хизлевудита:



и повышение его содержания в конечном концентрате.

Отмеченные наблюдения подтверждаются результатами опытов по осаждению никеля из растворов с использованием металлического железа и элементной серы, в которых также с повышением интенсивности перемешивания возрастала доля Ni_3S_2 в осадке.

При растворении металлического железа в кислоте выделяющийся водород частично растворяется и взаимодействует с элементарной серой с образованием сероводорода, а частично уходит в газовую фазу. Таким образом, в зоне реакции постоянно присутствуют и водород и сероводород. Рассмотрим равновесие в системе $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S}$ (рисунок 8). Видно, что в достаточно широком диапазоне давлений водорода, несмотря на присутствие сероводорода должен осаждаться хизлеудит.

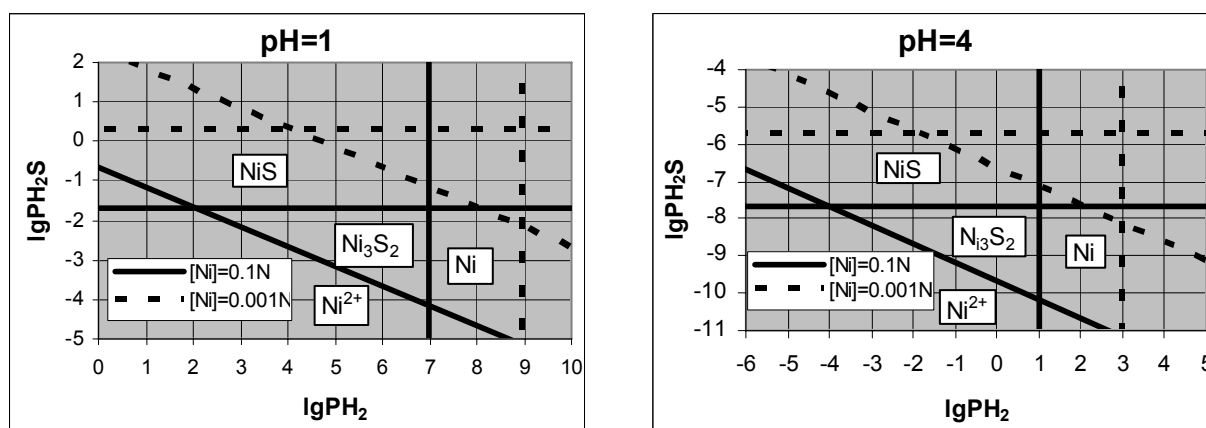


Рисунок 8. Влияние парциальных давлений H_2 и H_2S на формы осаждения никеля

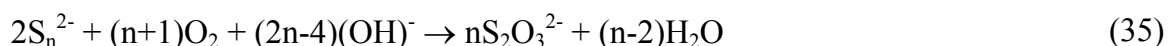
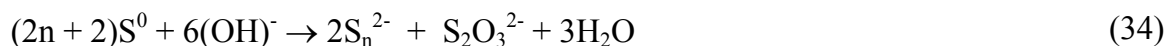
Применение осадителей с высокой степенью металлизации влияет и на формы выделения в осадок других металлов. Так, осаждение кобальта в этом случае, по-видимому, преимущественно происходит по цементационному механизму, что подтверждается обогащением металлической составляющей кобальтом в процессе осаждения. Наличие низкотемпературного борнита в осадке, по-видимому, свидетельствует о том, что медь, как и никель, может осаждаться с участием металлического железа по механизму образования металлизированных сульфидов.

Расчет, выполненный в соответствии с определенным вероятным химизмом, показал, что теоретически необходимый удельный расход штейнов в $\sim 2,5$ раза меньше, чем реальный, полученный в экспериментах. Расхождение между теоретически необходимым расходом и экспериментальным связано с несколькими причинами, основной из которых является резкое замедление процесса в результате образования поверхностных пленок. Поэтому необходим существенный избыток штейна для обеспечения протекания процесса за технологически оправданное время. Различие в поведении опробованных штейнов объяснено с учетом их фазового состава.

Установлено, что осадительная способность штейна в основном определяется содержанием в нем пирротинового твердого раствора, близкого по составу FeS , металлического железа и окисленных фаз. Наиболее пригодны для осаждения цветных металлов штей-

ны, содержащие не менее 50% железа и не более 25% серы. Кроме того, необходимым условием является низкое содержание магнетита и наличие металлического железа. Повышенная степень металлизации является характерной особенностью штейнов обеднительных электропечей, которые и могут быть рекомендованы для использования в качестве осадителя цветных металлов из раствора.

Применение тиосульфатсодержащих реагентов. Процесс получения тиосульфатных осадителей ранее реализовывали последовательным растворением серы в щелочном растворе и окислением до тиосульфатной:



Исследования показали, что при проведении процесса в одну стадию по реакции:



повышается скорость, как растворения серы, так и ее окисления до тиосульфатной. Показано, что благодаря снижению концентрации полисульфидной серы в растворе, по сравнению с постадиальным осуществлением растворения и окисления, суммарная продолжительность процесса в зависимости от условий его проведения уменьшается в 3-10 раз и составляет для тиосульфатов кальция и натрия 25-40 мин. и 12 мин., соответственно.

Установлено, что зависимость содержания в растворе тиосульфатной серы от парциального давления кислорода и температуры имеет экстремальный характер. Тиосульфат натрия можно получать при температурах 70-120°C и парциальном давлении кислорода 0,1-0,8МПа. Границы параметров для получения тиосульфата кальция: температура 85-100°C, парциальное давление кислорода 0,1-0,2МПа. Нижняя граница обусловлена кинетическими причинами – резко снижается скорость процесса, верхняя - обусловлена ускорением протекания нежелательных реакций окисления серы до сульфитной и сульфатной с повышением температуры и давления.

Независимо от способа получения тиосульфата кальция в результате формируется пульпа, содержащая в жидкой фазе CaS_2O_3 , а в твердой – сульфит кальция и небольшие количества гипса и элементарной серы. Использование нефильтрованной пульпы позволяет снизить расход реагента на осаждение (таблица 6) в среднем на 20%. Рентгенографический анализ показал присутствие в осадке, полученном с применением пульпы тиосульфата кальция, наряду с ковеллином (CuS) также дигентита ($Cu_{1,765}S$).

Таблица 6. Сопоставление удельных расходов реагентов (раствора и пульпы CaS_2O_3)

№	Исходный раствор		Т, °С	Удельный расход, моль $\text{S}_{\text{тио}}$ /моль Cu	
	Содержание, г/дм ³	pH		раствор	пульпа
1	Cu-2,6	1,6	90	1,00	0,80
2	"-	"-	130	0,89	0,75
3	Cu-2,6; Fe ³⁺ -1,1	"-	90	1,56	1,14
4	"-	"-	130	0,98	0,80

При использовании тиосульфатсодержащих реагентов никель выделяется как в виде вазита, так и полидимита. Установлено, что доля полидимита возрастает с повышением кислотности раствора благодаря увеличению концентрации сероводорода в зоне реакции. Сформулирован и термодинамически обоснован химизм образования полидимита. Определено, что повышение содержания меди в исходном растворе приводит к увеличению дисперсности осаждаемых сульфидов никеля. Присутствие в исходном растворе наряду с никелем кобальта приводит к осаждению сложного дисульфида $(\text{Ni},\text{Co})\text{S}_2$.

При осаждении меди сульфитом кальция и элементной серой ее формы в осадке крайне разнообразны и представлены купритом, металлической медью, джарлеитом, халькозином и ковеллином, а также основными сульфатами и сульфитами меди сложного состава. При низком содержании элементной серы в осадителе (~1,5%) выделяется преимущественно куприт и металлическая медь, причем с повышением температуры доля хорошо кристаллизованной металлической меди возрастает; из сульфидных фаз преобладают джарлеит и халькозин. С повышением содержания элементной серы выделяются преимущественно сульфиды, причем степень их металлизации снижается, в основном выделяются ковеллин и халькозин. Предложен химизм осаждения перечисленных фаз.

Независимо от характера применяемого реагента при наличии в нем сульфидирующих составляющих осаждение цветных металлов из сульфатных растворов осуществляется по сложной схеме с участием двух осадителей, одним из которых является сероводород, а вторым – металлическое железо, элементарная сера или сульфит-ион. С повышением содержания сероводорода в зоне реакции осаждаемый сульфид приближается к моноформе. Если вторым компонентом-осадителем является металл или сульфит-ион, как в случае использования штейнов или твердой фазы, сформировавшейся при получении тиосульфата кальция, то недостаток сероводорода приводит к формированию металлизированных сульфидов; если второй компонент сера, как при использовании тиосульфатных растворов, то никель выделяется в форме полисульфида – вазита или полидимита. Возможность осаждения металлов в виде соединений заданного состава создает пред-

посылки для их последующего разделения, а также выбора реагента и режима осаждения в зависимости от задач дальнейшей переработки получаемого концентрата.

Изучено поведение цинка при осаждении тиосульфатсодержащими реагентами. Установлено, что извлечение цинка в сульфидный концентрат при осаждении никеля, меди и кобальта из сульфатных растворов зависит от состава раствора и параметров процесса и определяется соотношением скоростей осаждения и растворения сфалерита. Чем выше скорость осаждения никеля, тем меньше извлечение цинка в конечный концентрат. Присутствие меди, двухвалентного железа и кобальта в растворе, наличие твердой затравки и повышение температуры способствуют ускорению осаждения никеля. Наличие в растворе железа и кобальта, отсутствие избытка осадителя и повышение температуры создают более благоприятные условия для растворения сфалерита по ходу процесса. Предложен механизм влияния каждого из перечисленных параметров. Как показали результаты экспериментов в оптимальных условиях при глубоком осаждении из раствора (>99%) никеля, меди и кобальта можно ограничить переход цинка в концентрат уровнем 2-7%.

6. Выявленные закономерности процессов выщелачивания и осаждения являются теоретической основой для создания новых и усовершенствования действующих технологических схем переработки не только сырья и промпродуктов медно-никелевого производства, но и других видов рудного сырья, например латеритов.

Разработана усовершенствованная гидрометаллургическая технология переработки пентландит-пирротиновых концентратов (рисунок 9). При разработке схемы учтены результаты исследований процессов выделения цветных металлов из растворов с использованием опробованных осадителей.

Для отработки оптимальных режимов головных операций проведены лабораторные исследования на 16 пробах исходных концентратов вариантного состава (таблица 7), показавшие универсальность предлагаемой гидрометаллургической технологии. Для всех проб концентратов показана возможность перевода в раствор 93-96% никеля и кобальта за 60-120 минут выщелачивания при температурах 130-150°C, парциальном давлении кислорода 0,5-0,7 МПа и отношении Ж:Т в окисленной пульпе не менее 2,5.

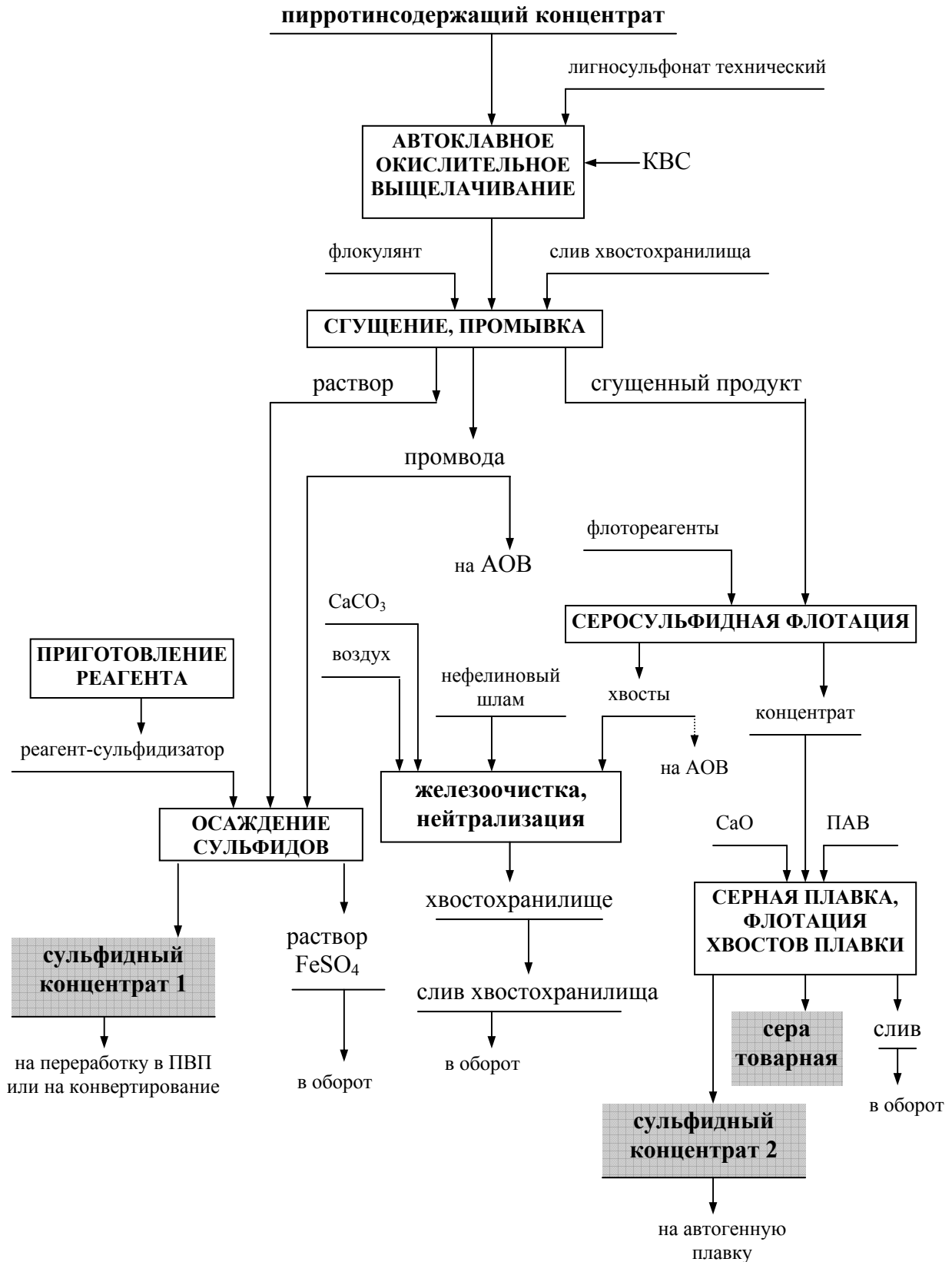


Рисунок 9. Принципиальная технологическая схема гидromеталлургической переработки пирротинсодержащих концентратов по усовершенствованной технологии

Таблица 7. – Составы исходных концентратов

концентрат	Содержание, %				Фазовый состав, %				
	Fe	Ni	Cu	S	Fe _{1-x} S	Fe ₃ O ₄	(Fe,Ni) ₉ S ₈	CuFeS ₂	породообразующие
ПК Норильска	42,5- 53,9	1,61- 2,51	0,31- 0,96	24,5- 31,7	58,75- 74,46	0,37- 6,16	4,70-7,33	0,89-2,77	12,74-31,27
Печенги	34,1-36	2,6- 7,2	0,73- 2,3	19,7- 24,2	38,75- 42,75	2,37- 3,38	7,59- 21,03	2,11-6,64	31,21-44,16

Выявлены факторы, влияющие на показатели головных операций, главными из которых являются отношение Ж:Т на АОВ и состав жидкой фазы исходной пульпы. Определен режим ведения АОВ и способ подачи оборотного раствора, при котором получают пульпы с высокими седиментационными характеристиками, жидкая фаза которых характеризуется высоким отношением содержаний никеля к железу. Показано, что использование флокулянтов при сгущении позволяет достигнуть высоких показателей по удельной производительности (не менее 2-3 т/м²·сутки) и по плотности сгущенного продукта (45-55% твердого). Полученные в лабораторных условиях результаты подтверждены в укрупненном и пилотном масштабах.

Технология может быть реализована на НМЗ на имеющемся оборудовании с небольшими дополнительными капитальными вложениями. Увеличение прибыли только за счет повышения извлечения цветных металлов (Ni на 2450 т/год, Cu на 2323 т/год, Co на 528 т/год) составляет ~130 млн. USD/год. Использование этой технологии комбинате «Печенганикель» позволит только за счет выпуска дополнительного количества цветных металлов (Ni 1975 т/год, Cu 940 т/год, Co 497 т/год) увеличить прибыль на 105 млн. USD/год и полностью решить проблему загрязнения атмосферы, как России, так и приграничных стран.

На основании результатов лабораторных, укрупненных и полупромышленных испытаний разработана технология двухстадийного сернокислотного противоточного выщелачивания штейнов (рисунок 10). В результате исследований, проведенных в замкнутом цикле, установлена зависимость содержания железа в сульфидном концентрате от концентрации кислоты в растворах второй стадии выщелачивания при условии оптимального расхода H₂SO₄ на первой стадии. Показано, что наиболее рациональным является поддержание содержания свободной кислоты в оборотном растворе на уровне ~50г/дм³ при содержании в нем железа ~15г/дм³.

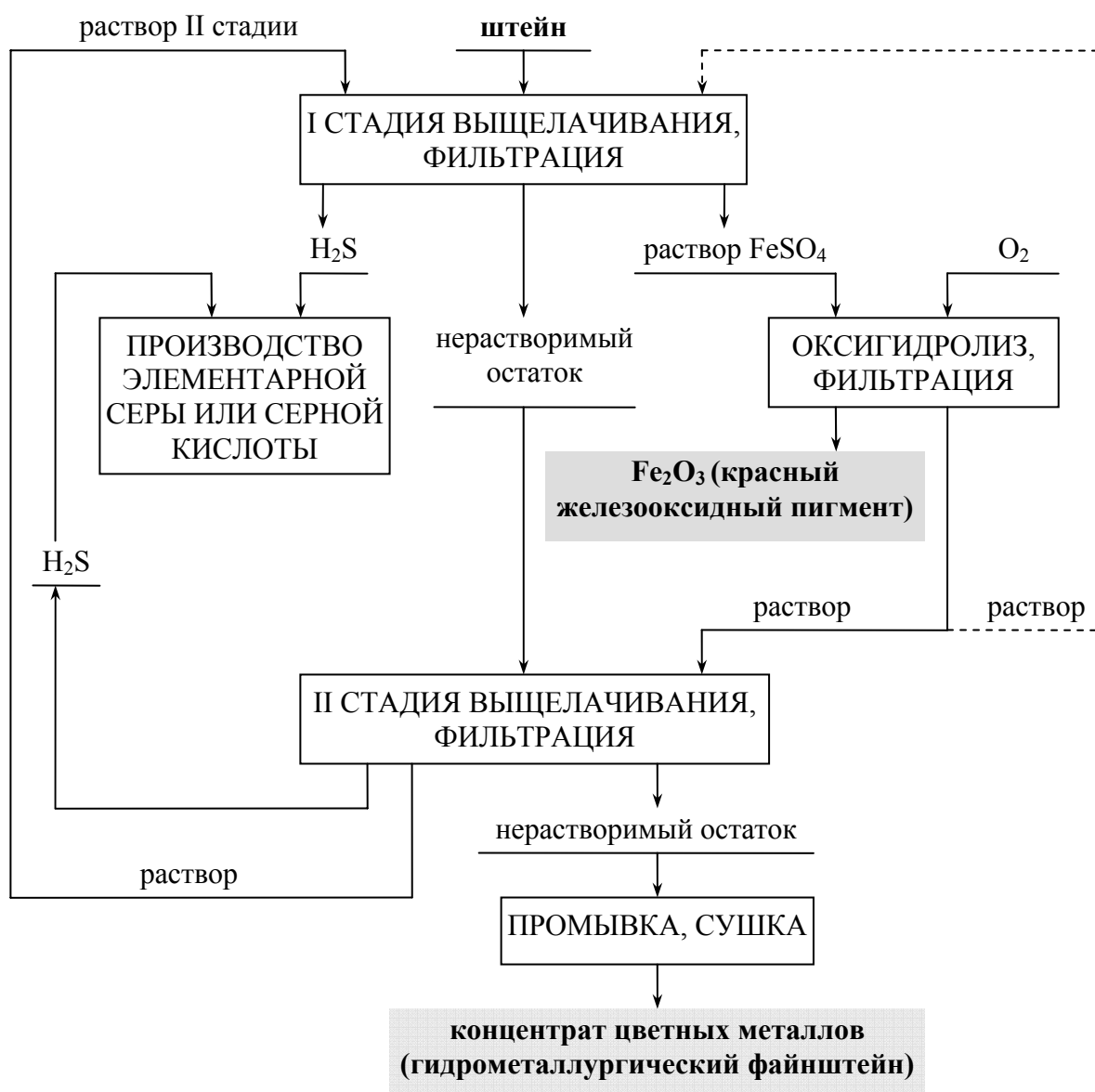


Рисунок 10. Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки штейнов

Отказ от операций конвертирования и обеднения конвертерных шлаков и переход на предлагаемую гидрометаллургическую технологию переработки штейнов позволит:

- повысить технологическое извлечение из штейна меди, никеля и кобальта до 99,9%;
- улучшить экологическую обстановку за счет снижения выброса сернистых газов в атмосферу и уменьшения шлакоотвалов;
- получать из сероводорода дополнительную товарную продукцию, такую как высокочистая сера, сульфид натрия, белые сульфидно-цинковые пигменты;
- вместо отвальных шлаков получать ценные товарные продукты – железоксидные пигменты, сырье для аккумуляторной промышленности и т.п.

Результаты работы использованы в ТЭО для ОАО «Кольская ГМК» и Уфалейского никелевого комбината. Экономическая эффективность даже при частичной переработке Cu-Ni штейнов составляет 10 млн. USD/год при сроке окупаемости капитальных вложений 2,6 года. Для условий Уфалейского никелевого комбината эффективность составляет 13 млн. USD/год при сроке окупаемости капитальных вложений 2 года.

При разработке технологии переработки медного концентрата флотации фанштейна по схеме обжиг-выщелачивание-электроэкстракция наряду с исследованиями, описанными в главе 2 и позволившими определить оптимальный режим ведения процесса, осуществить математическое моделирование непрерывного промышленного процесса с целью масштабного переноса и уточнить поведение драгоценных металлов, проведен ряд других работ. Сделана оценка пригодности перемешивающих устройств промышленных реакторов для реализации этого процесса выщелачивания медного огарка, изучено поведение микропримесей при выщелачивании, рассмотрена возможность прямого растворения пылей печей обжига медного концентрата. Проведенный комплекс исследований позволил осуществить запуск промышленной установки.

Промышленные испытания технологии производства электролитной меди по схеме обжиг-выщелачивание-электроэкстракция проводились совместно сотрудниками ОАО КГМК и ОАО «Институт Гипроникель». Результаты проведенных испытаний подтвердили возможность стабильной работы установки с достижением показателей близких к проектным. Технология функционирует в промышленном масштабе с 2002 года и дает стабильные показатели, как по извлечению, так и по качеству катодной меди.

Реализация этой технологии за счет повышения извлечения и снижения операционных затрат обеспечила экономический эффект в объеме ~12,9 USD/т товарной меди.

Выделение МФ и организация рациональной её переработки позволяет улучшить показатели действующего никелевого производства и сократить цикл переработки МПГ, тем самым снизить потери цветных и драгоценных металлов и уменьшить объем незавершенного производства по МПГ. На основании выявленных закономерностей поведения металлических и сульфидных фаз при выщелачивании разработана технология гидрометаллургической переработки МФ (рисунок 11), обеспечивающая концентрирование драгоценных металлов в нерастворимом остатке близком по составу к кеку низкотемпературной сульфатизации никелевых шламов (~10% суммы МПГ). С учетом выявленных особенностей поведения драгоценных металлов с целью минимизации их потерь предложена организация технологической схемы с оборотом растворов АОВ на операцию атмосферного растворения МФ.

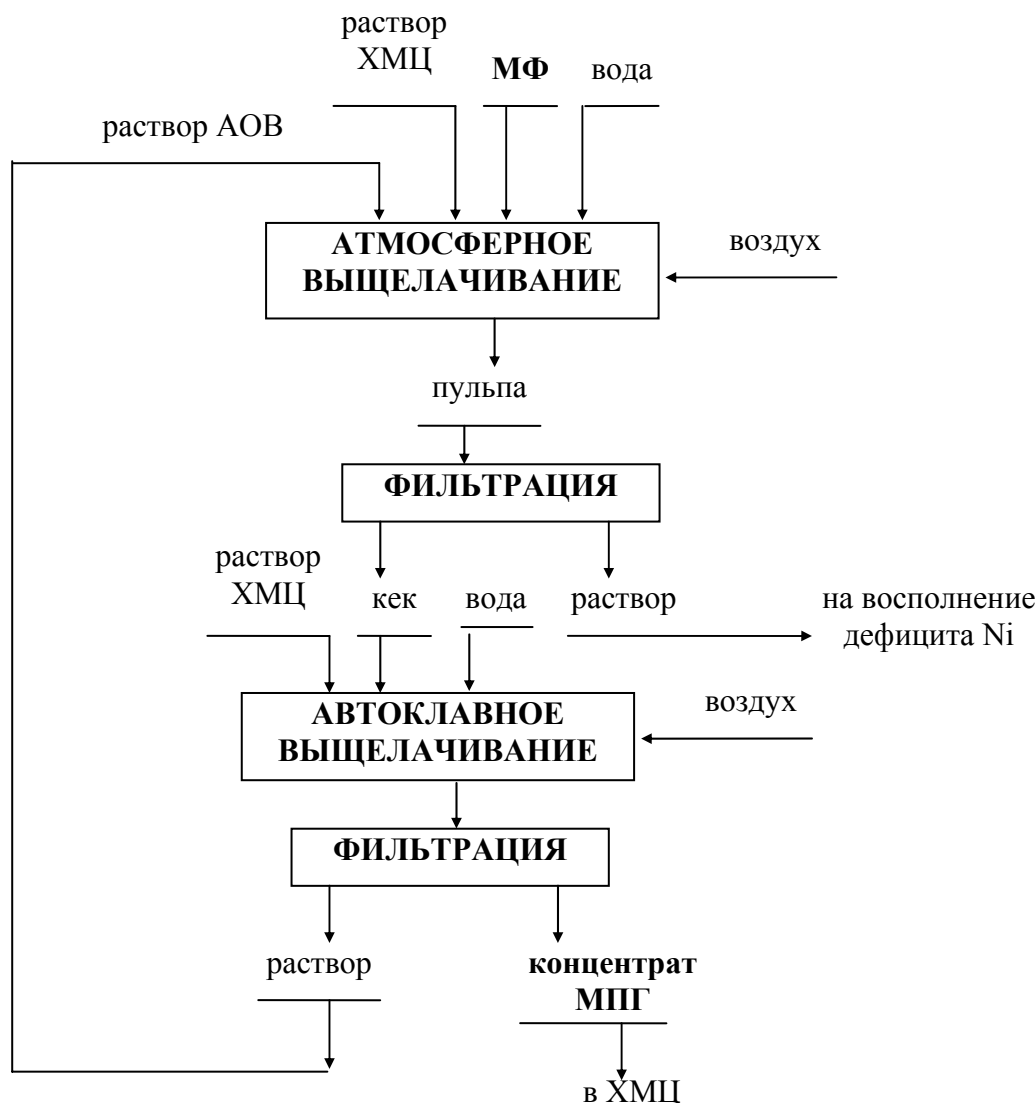


Рисунок 11. Принципиальная технологическая схема переработки магнитной фракции никелевого концентрата в ЦЭН-2 комбината «Североникель»

Проведены промышленные испытания технологии, подтвердившие результаты лабораторных исследований. На комбинате «Североникель» создана промышленная установка для переработки МФ в количестве пропорциональном необходимому на восполнение дефицита Ni, что составляет ~25-30% от всего возможного объема выделения МФ.

Выполненный ТЭР показал, что прирост чистой прибыли по сравнению с действующей технологией составляет 12,2 млн. USD/год.

С учетом данных исследований атмосферного выщелачивания бунзенита намечены контуры принципиально новых перспективных технологических схем рафинирования медно-никелевых фанштейнов, включающих операции окислительного обжига, либо

никелевого концентрата флотационного разделения флукштейна, либо самого флукштейна.

В лабораторном масштабе изучена возможность совместной переработки МФ и шламов электрорафинирования никеля. Исследованы особенности поведения никелевых шламов в процессе АОВ. Исследования показали, что закономерности поведения МПГ в двухстадийной схеме переработки материалов, содержащих драгоценные металлы, не меняются при вовлечении в переработку никелевого шлама.

Проведен сравнительный анализ возможных вариантов совмещения процессов переработки МФ и никелевого шлама, показавший перспективность схемы, с подачей никелевого шлама совместно с остатком атмосферного выщелачивания МФ на приготовление исходной пульпы АОВ. Такая технология наряду с указанными выше достоинствами позволит существенно сократить цепочку доведения полученного продукта до товарных концентратов драгметаллов и улучшить условия труда на этом переделе.

Результаты выполненных исследований использовались и применительно к переработке других видов никелевого сырья. Так, разработан вариант организации технологии сернокислотного выщелачивания окисленной никелевой руды (ОНР) с использованием тиосульфата кальция в качестве осадителя никеля и кобальта из растворов. Экспериментально подтверждена возможность получения концентратов с отношением Ni/Zn в ~20 раз большим, чем в варианте сероводородного осаждения. Предложен вариант организации технологической схемы переработки ОНР с обжигом осажденного полисульфидного концентрата до закиси. Рассмотрена возможность переработки этого продукта по варианту атмосферного окислительного выщелачивания.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение металлических, оксидных и сульфидных составляющих полупродуктов медно-никелевого производства в процессах сульфатного выщелачивания в окислительных, нейтральных и восстановительных условиях и установлено:
 - 1.1. При кислотном выщелачивании таких составляющих как металлические никель и медь (в окислительных условиях), а также оксид меди (независимо от присутствия или отсутствия окислителя) при атмосферном давлении и температуре менее 100°C скорость лимитирует стадия реакции с порядком реакции по кислороду (Ni, Cu) или кислоте (CuO) ~0,5.
 - 1.2. Во всех случаях растворение металлического никеля в растворах сульфата меди протекает в три этапа: начальный - с образованием меди и куприта, промежуточ-

ный – окисление меди осадка медным купоросом до куприта без окисления никеля, конечный – восстановление куприта никелем до металлической меди.

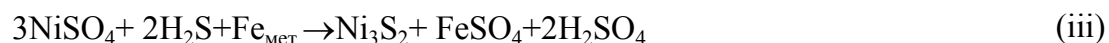
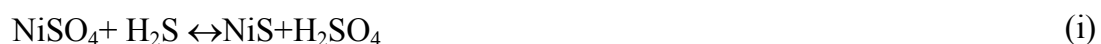
- 1.3. Наличие хлор-ионов в растворах по-разному влияет на скорости окисления никеля кислородом и ионами меди. Скорость окисления никеля ионами меди увеличивается с увеличением концентрации ионов хлора, а скорость окисления кислородом – уменьшается. В результате увеличение концентрации Cl^- приводит к повышению извлечения никеля в раствор и увеличению содержания металлической меди в кеке.
- 1.4. Растворение бунзенина (промышленной закиси никеля) в сернокислых растворах происходит по циклическому механизму, включающему окисления закиси никеля до его окиси с последующим растворением. Для начала реакции необходимо введение внешнего окислителя, расход которого составляет ~10% от стехиометрии на окисление всего растворенного никеля.
- 1.5. Выщелачивание сульфидных промпродуктов металлургического производства в окислительных и восстановительных условиях реализуется многоступенчато с образованием промежуточных фаз. Конечный результат выщелачивания определяется скоростями последовательно-параллельных процессов растворения исходных и формирования-растворения промежуточных фаз.
 - 1.5.1. При сернокислотном выщелачивании штейнов на первом этапе растворяется металлическое железо, его оксиды и сульфидная составляющая, близкая по составу к стехиометрическому пирротину, на втором этапе происходит разложение пентландита и других железосодержащих сульфидных составляющих. Превышение количества кислоты над стехиометрически необходимым для реализации процессов первого этапа, приводит к образованию трудновскрываемых вторичных сульфидов: полидимита и высокосернистого пирротина, что делает невозможным получение маложелезистого концентрата цветных металлов. Высокая степень разложения пентландита без образования вторичных упорных фаз обеспечивается только в условиях высокой концентрации кислоты, что приводит к значительному переходу никеля в раствор. Глубокое селективное удаление железа из штейна достигается только при разделении указанных этапов организацией не менее чем двухступенчатого процесса по противотоку.
 - 1.5.2. При окислительном автоклавном выщелачивании сульфидных полупродуктов на первом этапе происходит окисление первичных сульфидных состав-

ляющих с образованием полидимита и элементарной серы, что приводит к резкому снижению скорости перехода цветных металлов в раствор. На втором этапе эти вторичные фазовые составляющие окисляются; на последующих этапах скорость растворения меди и никеля снова возрастает. Превышение количества кислоты над стехиометрически необходимым для перевода в раствор металлов и серы приводит к уменьшению скоростей процессов, протекающих на втором этапе, и снижению степени разложения сульфидов.

2. Поведение МПГ при выщелачивании зависит от форм их нахождения в исходном материале и от параметров выщелачивания. Наиболее существенным является проблема снижения потерь МПГ при АОВ сульфидных полупродуктов, где поведение МПГ определяется в основном формированием и разложением вторичных сульфидных фаз типа: $(Pt,Pd,Ni)S$ и $Cu_3Pd_{13}S_7$, устойчивость которых зависит от величин pH и Eh. Определяющим фактором является концентрация H_2SO_4 , причем зависимость извлечения МПГ в раствор описывается кривой с максимумом при содержании H_2SO_4 10-30г/дм³.
3. Исследованы процессы выделения цветных металлов из растворов выщелачивания с использованием Cu-Ni штейнов, $Na_2S_2O_3$ и CaS_2O_3 , а также смесями $Fe+S^0$ и $CaSO_3+S^0$.

3.1. Независимо от типа применяемого реагента процесс осуществляется по схеме с участием двух осадителей, одним из которых является сероводород, а вторым – либо металлическое железо, либо элементарная сера, либо сульфит-ион.

3.2. При использовании штейнов или смеси $Fe+S^0$ осаждение протекает параллельно по 3 реакциям:



Скорость протекания каждой из них определяется концентрацией сероводорода, которая снижается с повышением интенсивности перемешивания. Вследствие этого при низкой степени металлизации штейнов преобладает реакция (ii), снижается скорость и полнота осаждения цветных металлов. В случае применения высокометаллизированных штейнов или смеси $Fe+S^0$ результатом является увеличение доли реакции (iii) и повышение содержания Ni_3S_2 в осадке.

- 3.3. При использовании тиосульфатсодержащих реагентов никель выделяется в виде NiS_2 и Ni_3S_4 . На основании разработанного механизма образования этих фаз показано, что доля Ni_3S_4 возрастает с повышением кислотности конечного раствора.
- 3.4. Разработана высокоинтенсивная одностадийная технология синтеза $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CaS_2O_3 .
- 3.5. Разработана и проверена в укрупненном и пилотном масштабах усовершенствованная гидрометаллургическая технология переработки пентландит-пирротиновых концентратов вариантного состава. Выявлены факторы, влияющие на показатели головных операций, главными из которых являются отношение Ж:Т на АОВ и состав жидкой фазы исходной пульпы. Определен режим ведения АОВ и способ подачи оборотного раствора, обеспечивающие перевода в раствор 93-96% никеля и кобальта за 60-120 минут и получение пульп с высокими седиментационными характеристиками, жидкая фаза которых характеризуется высоким отношением содержаний никеля к железу.
4. Разработана и проверена в укрупненном и полупромышленном масштабах технология двухстадийного серноокислотного противоточного выщелачивания штейнов, позволяющая:
- повысить технологическое извлечение при переработке штейна меди, никеля и кобальта до 99,9%;
 - улучшить экологическую обстановку за счет снижения выброса сернистых газов в атмосферу и уменьшения шлакоотвалов;
 - получать из сероводорода дополнительную товарную продукцию, такую как высокочистая сера;
 - вместо отвальных шлаков получать товарные продукты – железоксидные пигменты, сырье для аккумуляторной промышленности и т.п.
5. Освоена в промышленном масштабе с выходом на проектные показатели технология переработки медного концентрата флотации фاینштейна по схеме обжиг - выщелачивание - электроэкстракция.
6. Разработана технология гидрометаллургической переработки МФ, обеспечивающая концентрирование драгоценных металлов в нерастворимом остатке близком по составу к кеку низкотемпературной сульфатизации никелевых шламов (~10% суммы МПГ).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ:

Статьи и доклады

1. Калашникова М.И., Зайцева И.Г., Муравин К.А., Шнеерсон Я.М. и др. Укрупненные и полупромышленные испытания гидрометаллургической технологии переработки штейнов// Современные тенденции развития технологии никель-кобальтового производства. – Л. – 1989. – С. 62-69. (Сб. научн. тр./Гипроникель).
2. Калашникова М.И., Муравин К.А., Шнеерсон Я.М. Оптимизация процесса автоклавного сернокислотного выщелачивания штейнов// Экология и комплексное использование сырья в никель-кобальтовой подотрасли. –Л. – 1990. – С. 37-42. (Сб. научн. тр./Гипроникель).
3. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Муравин К.А. Химизм и механизм сернокислотного выщелачивания штейнов// Развитие теоретических основ металлургических процессов производства никеля, кобальта и меди. –Л. – 1991. – С. 169-177. (Сб. научн. тр./Гипроникель).
4. Ya.M. Shneerson, A.G. Ryabko, L.V. Volkov, K.A. Muravin, M.I. Kalashnikova. Wasteless hydrometallurgical technology for matte treatment// Clean technology for the mining industry, University of Concepcion, Concepcion-Chile, 1996, p. 323-331.
5. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Рябко А.Г., Волков Л.В., Муравин К.А. Гидрометаллургическая переработка штейнов//«Цветные металлы». – 1998. – №2. – С. 60-63.
6. Д.Е. Розов, М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон. Осаждение сульфидов цветных металлов из растворов медно-никелевым штейном. АО "Институт Гипроникель". С-Пб, 1998. (Рукопись депонирована в ВИНТИ 29.12.98, №3922-B98).
7. Д.Е. Розов, М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон. Усовершенствование метода осаждения тяжёлых цветных металлов из растворов медно-никелевым штейном с получением маложелезистых концентратов. АО "Институт Гипроникель". С-Пб, 1998. (Рукопись депонирована в ВИНТИ 29.12.98, №3923-B98).
8. D.Ye. Rozov, M.I. Kalashnikova, Ya.M. Shneerson. Combined pyro-hydrometallurgical technologies for sulphide copper-nickel ores concentration.// "Obogashcheniye Rud". 2000. – Special issue. – P. 17-20.
9. Д.Е. Розов, М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон. Исследование способа осаждения сульфидов цветных металлов медно-никелевым штейном. // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Труды АО «Институт Гипроникель», – С.-Пб. –2000. – С. 49-55.

10. М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон, М.В. Кескинова, В.В. Четвертаков. Выделение сульфидов меди, никеля и кобальта из сульфатных растворов кальцийсодержащими осадителями. // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Труды АО «Институт Гипроникель», -С.-Пб. – 2000. – С. 56-62.
11. М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон, П.М. Салтыков, А.Ю. Лапин, Л.В. Волков, Н.А. Мальцев, Е.Г. Салтыкова. Интенсификация автоклавного выщелачивания сульфидного пирротинсодержащего сырья. // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Труды АО «Институт Гипроникель». -С.-Пб. – 2000. –С. 63-72.
12. И.А. Блатов, В.С. Велим, М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Волков. Гидрометаллургическая переработка сульфидных руд комбината «Печенганикель»././ «Цветные металлы». – 2001. – №2. – С.62-68.
13. М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Волков. Направления гидрометаллургической переработки никелевого и медно-никелевого сырья. // «Цветные металлы». – 2002. – №2. – С.52-56.
14. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Дегтярев В.Ю., Салтыков П.М., Салтыкова Е.Г., Ерцева Л.Н. Изучение поведения цветных и платиновых металлов в процессе гидрометаллургической переработки металлизированного промпродукта металлургического производства. Труды Международной научно-технической конференции (12-15 ноября 2002 г.). "Научные основы и практика разведки и переработки руд и технологического сырья с извлечением драгоценных металлов. Екатеринбург. – 2002. – С. 23-29.
15. M.I. Kalashnikova, Y.M. Shneerson, M.V. Keskinova and V.V. Chetvertakov. Non-Toxic Method Of Nickel/Cobalt/Copper Sulfides Precipitation As Rich Concentrates From Diluted Sulfate Solutions. Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies: Aqueous and Electrochemical Processing. March 2-6. – 2003. San Diego, California USA. Volume 3. P. 267.
16. Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Лапин А.Ю., Салтыков П.М. Исследование и разработка усовершенствованной гидрометаллургической технологии переработки пирротинсодержащего сырья. Металлургия цветных и редких металлов. Материалы II международной конференции 9-12 сентября 2003, Красноярск.
17. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Дегтярев В.Ю., Салтыков П.М., Салтыкова Е.Г. Изучение кинетики и механизма окислительного выщелачивания металлизированного промпродукта медно-никелевого производств. // «Цветные металлы». – 2003. – № 3. – С. 28-33.

18. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Кескинова М.В., Четвертаков В.В. Усовершенствование способов получения и применения тиосульфата кальция для осаждения сульфидов никеля, меди и кобальта из растворов. //«Цветные металлы». – 2003. – №10. – С. 58-63.
19. М.И. Калашникова, Я.М. Шнеерсон, П.М. Салтыков, М.В. Кескинова. Гидрометаллургическая переработка окисленных никелевых руд. //«Цветные металлы». – 2003. – №12. – С. 22-28.
20. M.I. Kalashnikova, Ya.M. Shneerson, E.M. Vigdorichik, E.E. Zhmarin, M.V. Keskinova Optimisation of a roasting-leaching-electrowinning process to produce copper from copper concentrates using a mathematical model, In the Proceedings of the V International Conference Copper2003/Cobre2003, Santiago, Chile, November 30-December 3, 2003. Volume VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 1: Leaching and Process Development), P. 469-481.
21. M.I. Kalashnikova, Ya.M.Shneerson, E.M. Vigdorichik, E.E. Zhmarin, P.M. Saltykov, E.G.Saltykova Kinetic studies and mathematical modeling of the sulfuric acid leaching of a copper-rich precipitate, In the Proceedings of the V International Conference Copper2003/Cobre2003, Santiago, Chile, November 30-December 3, 2003. Volume VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 2: Modeling, Impurity Control and Solvent Extraction), -P. 581-593.
22. M.I. Kalashnikova, Ya.M.Shneerson, M. V. Keskinova. Interactions of ferriferous copper-nickel mattes with sulphuric acid: study of chemistry and kinetics. Pressure Hydrometallurgy 2004. Proceedings of the International Conference on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. Alberta, Canada. -P. 887-898.
23. Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Лапин А.Ю., Салтыков П.М. Исследование и разработка усовершенствованной гидрометаллургической технологии переработки пирротинсодержащего сырья. // «Химическая технология». – 2004. – №3. – С. 17-22.
24. Шнеерсон Я.М., Салтыков П.М., Калашникова М.И., Салтыкова Е.Г. Исследование головных операций автоклавно-декантационной технологии переработки никелевого пирротинсодержащего сырья.//«Цветные металлы». – 2004. – № 12. – С. 71-76.
25. Калашникова М.И. Исследование химизма, механизма и кинетики взаимодействия высокожелезистых медно-никелевых штейнов с серной кислотой и сульфатами цветных металлов.//«Цветные металлы». – 2004. – № 12. – С. 76-82.
26. Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И. Автоклавная технология переработки пирротиновых концентратов: итоги и перспективы. //«Цветные металлы». – 2005. – май – специальный выпуск. – С. 48-52.

27. M.I. Kalashnikova. Investigation of chemical parameters, mechanism and kinetics of interaction of highferriferous copper-nickel mattes with sulfuric acid and sulfates of nonferrous metals. // Non-ferrous metals. – 2005. – №4. – P. 35-41.
28. M.I. Kalashnikova, L.V. Volkov, J.M. Shneerson and E.G. Saltykova. Leaching of Metal Nickel in Copper Sulfate Solutions in the Presence of Oxygen and Chloride-Ion. Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials. August 27-31, 2006, San Diego, California USA. Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials; Aqueous and Electrochemical Processing. – P. 377-385.
29. M.I. Kalashnikova, J.M. Shneerson M.V. Keskinova and V.V. Chetvertakov. Non-Traditional Methods of Heavy Metals Precipitation from Solution in the Form of Sulfide. Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials. August 27-31, 2006, San Diego, California USA. Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials; Aqueous and Electrochemical Processing. – P. 555-560.
30. Е.Е. Жмарин, Е.М. Вигдорчик, П.М. Салтыков, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова. Оптимизация окислительного выщелачивания магнитной фракции никелевого концентрата методом математического моделирования. // «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспектива». Труды второй Международной научно-практической конференции, посвященной 15-летию независимости Республики Казахстан. Центрально-Азиатский горнопромышленный союз, Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева. – Алматы. – 2006. – Том II «Прогресс в теории и технологии металлургических процессов». – С. 123-126.

Патенты

31. Шнеерсон Я.М., Лапин А.Ю., Мальцев Н.А., Волков Л.В., Сухобаевский Ю.Я., Калашникова М.И., Кукин А.В., Салтыков П.М., Полосухин В.А. Способ переработки сульфидного пирротинсодержащего сырья. // Патент Российской Федерации на изобретение №2114195. Приоритет 8 июля 1997. Зарегистрирован 27 июня 1998.
32. Калашникова М.И., Кескинова М.В., Шнеерсон Я.М., Четвертаков В.В. Способ получения тиосульфатов // Патент Российской Федерации на изобретение №2167101. Приоритет от 15 июля 1999. Зарегистрирован 20 мая 2001.
33. Калашникова М.И., Кескинова М.В., Шнеерсон Я.М., Салтыков П.М., Четвертаков В.В., Салтыкова Е.Г., Позднякова Н.Н. Способ осаждения цветных металлов из растворов // Патент Российской Федерации на изобретение №2182183. Приоритет от 08 февраля 2000. Зарегистрирован 10 мая 2002.