



ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И. В. ТАНАНАЕВА
ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

А. Г. Касиков, Н. С. Арешина

**УТИЛИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ГАЗООЧИСТКИ
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
им. И. В. ТАНАНАЕВА

А. Г. Касиков, Н. С. Аршина

**УТИЛИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ГАЗООЧИСТКИ
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Апатиты
2019

DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410.5

УДК 669.015.2

ББК 34.33

К 28

Печатается по решению
Редакционного совета ФИЦ КНЦ РАН

Рецензенты:

Абишева З. С. — доктор технических наук, академик НАН РК,
профессор КазННТУ им. К. И. Сатпаева;

Шадрунова И. В. — доктор технических наук, профессор,
заведующий отделом горной экологии ИПКОН РАН

Касиков, А. Г.

К 28 Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов
газоочистки медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина. —
Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2019. — 196 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-410-5

Дан обзор способов переработки продуктов и отходов газоочистки предприятий, производящих медную и никелевую продукцию, а также представлены результаты выполненных в ИХТРЭМС КНЦ РАН исследований по их утилизации и комплексной переработке. Показано негативное влияние пылегазовых выбросов на окружающую среду и заболеваемость жителей зон воздействия предприятий и рабочих медно-никелевых комбинатов. Описаны перспективные и реализованные схемы переработки тонких пылей, растворов газоочистки, селеновых кеков, отработанных нерудных отходов — анионообменной смолы и ванадиевого катализатора. Предложенные схемы адаптированы к основному производству, обеспечивают извлечение технологически вредных и ценных компонентов сырья, получение дополнительной продукции и снижение негативного влияния производственной деятельности предприятия на окружающую среду. Ил. — 45, табл. — 70, библиогр. — 407 назв.

Издание предназначено для работников металлургической промышленности и научных сотрудников, занимающихся проблемами комплексного использования сырья и эффективной утилизации побочных продуктов металлургических технологий, будет полезно для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Научное издание
Редактор С. А. Шарам
Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано в печать 17.12.2019. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 17.15. Заказ № 4. Тираж 500 экз.

© А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, 2019

© ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2019

© ФИЦ КНЦ РАН, 2019

ISBN 978-5-91137-410-5

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»
Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre
«Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

A. G. Kasikov, N. S. Areshina

**UTILIZATION AND COMPLEX PROCESSING
OF GAS PURIFICATION PRODUCTS AND WASTE
OF COPPER-NICKEL PRODUCTION**

Apatity
2019

DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410.5

UDC 669.015.2

BBC 34.33

Reviewers:

Z. S. Abisheva — Dr. Sc. (Engineering), Professor,
Satbayev University, Academician of NAS RK;
I. V. Shadrinova — Dr. Sc. (Engineering), Professor,
Head of Department of Mountain Ecology, IPKON RAS

Published by decision of the Editorial Council of FRC KS RASC

Kasikov, A. G.

Utilization and complex processing of gas purification products and waste of copper-nickel production / A. G. Kasikov, N. S. Areshina. — Apatity : FRC KSC RAS, 2019. — 196 p.

The review of the methods for processing of gas purification products and waste of enterprises producing copper and nickel products are provided, as well as the results of the studies carried out at the ICTREMRM KSC RAS on the utilization and complex processing of intermediate products and waste generated during the purification of gases from pyrometallurgical processes at Kola MMC. The negative impact of dust and gas emissions on the environment and the incidence of the residents of the affected areas and the workers of copper-nickel plants is shown. Promising and implemented dust processing schemes are described. The technologies provide the recovery of lead and zinc harmful to the main production, as well as rare and noble metals. The possibility of obtaining cathode copper or copper sulfate for use as a flotation activator of copper-nickel ores from fine copper-containing dust is shown. In order to increase the efficiency of utilization of substandard sulfate solutions and pulps, schemes for their use for leaching intermediate products and waste from copper-nickel production have been developed and tested, as well as complex processing schemes, that provide the sulfuric acid regeneration, recovery of selenium, rhenium and osmium, and the use of purified solutions instead of marketable sulfate reagents.

Schemes for processing selenium cakes to produce rich selenium concentrate or marketable selenium are presented, the distribution and possibilities of concentrating precious metals in the processing of this gas treatment product are studied. Methods for the utilization of spent vanadium catalysts after their use in the production of sulfuric acid by a contact method are described, the results on the recovery of vanadium from spent catalysts at Kola MMC with the production of pure and high-purity oxides are presented.

The publication is intended for people working in the metallurgical industry and researchers involved in the problems of the integrated use of raw materials and the efficient utilization of by-products of metallurgical technologies, and will be useful for students and graduate students of the relevant specialties. Il. — 45, tabl. — 70, ref. — 407 titles, app.

© A. G. Kasikov, N. S. Areshina, 2019

© Tananaev Institute of Chemistry
and Technology of Rare Elements
and Mineral Raw Materials, 2019

© Federal Research Centre «Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences», 2019

ISBN 978-5-91137-410-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Принятые сокращения.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЫЛЕЙ МЕДНОГО И НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	18
1.1. Характеристика пылей и современные тенденции их утилизации и переработки.....	18
1.1.1. Состав пылей, образующихся при переработке медного, никелевого и медно-никелевого сырья.....	18
1.1.2. Практика и перспективные способы утилизации и комплексной переработки пылей.....	22
1.2. Утилизация и комплексная переработка тонких пылей, образующихся в пирометаллургических процессах АО «Кольская ГМК».....	33
1.2.1. Утилизация и комплексная переработка тонких пылей плавильных цехов комбинатов «Североникель» и «Печенганикель».....	33
1.2.2. Переработка пылей никелевого производства комбината «Североникель».....	41
1.2.3. Переработка пылей медного производства комбината «Североникель».....	69
2. УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ГАЗОХОДНОЙ СИСТЕМЫ И МОКРОЙ ГАЗООЧИСТКИ.....	86
2.1. Характеристика растворов и пульп газоотходной системы и мокрой газоочистки.....	86
2.2. Практика и перспективные способы утилизации и переработки растворов газоочистки медного и никелевого производства.....	91
2.3. Извлечение осмия из отработанной смолы АМП комбината «Североникель».....	102
2.4. Утилизация и комплексная переработка растворов промывной серной кислоты комбината «Североникель».....	105
2.5. Совместная переработка газоходных конденсатов и промывной серной кислоты комбината «Североникель».....	126
2.6. Переработка селеновых кеков сернокислотных отделений АО «Кольская ГМК».....	133
2.7. Утилизация и комплексная переработка отработанных ванадиевых катализаторов.....	143
2.7.1. Обзор способов переработки ванадиевых катализаторов.....	143
2.7.2. Извлечение ванадия из отработанных катализаторов АО «Кольская ГМК».....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	157
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	160

CONTENTS

	Page
Abbreviations adopted.....	7
INTRODUCTION.....	8
1. PROCESSING OF COPPER AND NICKEL PRODUCTION METALLURGICAL DUSTS	18
1.1. Characterization of dusts and current trends in their utilization and processing.....	18
1.1.1. The composition of the dusts generated during the processing of copper, nickel and copper-nickel raw materials.....	18
1.1.2. Practice and promising methods of utilization and complex processing of dusts.....	22
1.2. Utilization and complex processing of fine dusts generated in pyrometallurgical processes of Kola MMC JSC.....	33
1.2.1. Utilization and complex processing of fine dusts from the smelting departments of the Severonickel and Pechenganickel Combines.....	33
1.2.2. Processing of nickel production dusts from the Severonickel Combine.....	41
1.2.3. Processing of copper production dusts from the Severonickel Combine.....	69
2. UTILIZATION AND COMPLEX PROCESSING OF GAS SYSTEM AND WET GAS PURIFICATION INTERMEDIATE PRODUCTS AND WASTES.....	86
2.1. Characterization of gas system and wet gas purification solutions and pulps.....	86
2.2. Practice and promising methods of utilization and processing of gas cleaning solutions of copper and nickel production.....	91
2.3. Recovery of osmium from the spent resin AMP of Severonickel Combine.....	102
2.4. Utilization and complex processing of washing sulfuric acid solutions of the Severonickel Combine.....	105
2.5. Joint processing of flue gas condensates and washing sulfuric acid at Severonickel Combine.....	126
2.6. Processing selenium cakes of sulfuric acid branches of Kola MMC JSC.....	133
2.7. Utilization and complex processing of spent vanadium catalysts.....	143
2.7.1. Review of the vanadium catalysts processing methods....	143
2.7.2. Recovery of vanadium from spent catalysts of Kola MMC JSC.....	147
CONCLUSION.....	157
REFERENCES.....	160

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ВК — ванадиевый катализатор
ГК — газоходный конденсат
ГМК — горно-металлургическая компания
Е — извлечение
ЗАО — закрытое акционерное общество
ИХТРЭМС — Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья
КВК — кислородный вертикальный конвертер
КНЦ — Кольский научный центр
КС — «кипящий слой»
МЦ — металлургический цех (медное производство)
НАН — Национальная академия наук
ОАО — открытое акционерное общество
ОВК — отработанный ванадиевый катализатор
ОВП — окислительно-восстановительный потенциал
ОГ — охладитель газов
ОП — отражательная плавка
ПАО — публичное акционерное общество
ПК — промывная кислота
ПН — комбинат «Печенганикель»
ПО — производственное объединение
РАН — Российская академия наук
РК — Республика Казахстан
РФА — рентгенофазовый анализ
РЦ — рафинировочный цех (никелевое производство)
С — содержание, концентрация
СН — комбинат «Североникель»
ТАА — триалкиламин
ТиОА — триизооктиламин
ТОО — товарищество с ограниченной ответственностью
ТЭЦ — теплоэлектроцентраль
УГМК — Уральская горно-металлургическая компания

ВВЕДЕНИЕ

В Экологической доктрине Российской Федерации, одобренной распоряжением Правительства РФ от 31.08.2002 № 1225-р, определены направления государственной политики в области экологии, где к основным задачам отнесены рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов, а также снижение загрязнения окружающей среды выбросами, сбросами и отходами. Необходимость решения экологических проблем и обеспечения ресурсосбережения позднее отражена в Стратегии экологической безопасности РФ на период 2025 года, Концепции долгосрочного социально-экономического развития РФ на период до 2020 года и в Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года, утвержденных Правительством РФ. В Послании Федеральному Собранию РФ 2019 года президент В. В. Путин решение проблем в сфере экологии назвал одной из приоритетных задач для промышленности и науки [1].

ПАО ГМК «Норильский никель», производственные площадки которого расположены в Красноярском крае (Норильская ГМК) и Мурманской области (комбинаты «Печенганикель» и «Североникель» в составе Кольской ГМК), производит более 50 % меди и более 95 % никеля в России по технологиям, включающим как пирометаллургические, так и гидрометаллургические процессы [2–4], и является единственным предприятием в стране, перерабатывающим собственное сульфидное медно-никелевое сырье.

Обеспечение эффективной очистки пылегазового потока от токсичных газов и пыли — одна из основных проблем экологической безопасности. Началом попыток ее решения можно считать очистку светильного газа от сероводорода, осуществленную в Англии в 1806 г. [5]. В 1886 г. американским инженером О. М. Морсе получен патент на первый циклонный очиститель. Примерно в этот же период появился первый рукавный фильтр с механическим отряхиванием рукавов.

Очистку газов на предприятиях цветной металлургии начали осваивать в начале XX в. В 1908 г. создана первая крупная промышленная установка для электрической очистки газов, а в 1911 г. немецким инженером Э. Тейзенем разработан вращающийся газопромыватель [5]. В СССР первый электрофильтр установлен в Ленинграде в 1925 г. — на заводе «Красный выборжец» для улавливания пыли на основе оксида цинка [6]. Несмотря на то, что в дальнейшем практика газоочистки на заводах Советского Союза неуклонно развивалась, вопросам

экологической безопасности на предприятиях цветной металлургии, в большинстве своем введенных в эксплуатацию в 1940–1980-х гг., не уделялось достаточного внимания. Решению проблемы способствовало бы масштабное внедрение новых технологий, направленных на более рациональное и комплексное использование сырья [7], однако проводимые реконструкции имели основной целью увеличение выпуска готовой продукции [8–10].

Недостаточно глубокая очистка пылегазовых выбросов от вредных веществ и малоэффективная утилизация отходов металлургических предприятий приводит к значительной экологической нагрузке на окружающую среду, причем последствия антропогенного воздействия на человека, проживающего на Севере, сказываются сильнее. В условиях арктической зоны на организм человека воздействуют различные негативные факторы, которые влияют на функционирование всех систем организма. Жители Севера подвержены так называемому синдрому полярного напряжения [11–13], вызванному холодной погодой, контрастной фотопериодикой, скачками давления, возмущениями ионосферы и дисбалансом микроэлементов. В итоге наблюдаются различные патологии и происходит рост заболеваний и значительное сокращение продолжительности жизни. Так, продолжительность жизни работников комбинатов ПАО ГМК «Норильский никель» на 10 лет меньше, чем в среднем по России [14] и очевидно, что климатический фактор Заполярья вносит в этот показатель существенный вклад. Однако у норильчан, которые проживают на территориях, подверженных загрязнению в результате производственной деятельности предприятий Заполярного филиала, общий уровень заболеваемости примерно на 30 % выше, чем в Дудинке, расположенной за пределами зон их негативного воздействия. Особенно велико превышение по онкологическим заболеваниям, которые развиваются у жителей Норильска в 1,7 раза чаще, чем в среднем по России, а у тех, кто проживает в центре промышленной зоны, превышение составляет 2,7 раза [15].

Мурманская область занимает 4-е место по уровню профессиональной заболеваемости в Российской Федерации, что также в значительной степени связывается с наличием металлургических предприятий Кольской ГМК. Например, в атмосферном воздухе городов Никель и Заполярный среднегодовые концентрации нерастворимых соединений никеля могут достигать 12–20 мкг/м³, что превышает ПДК в 12–20 раз. Дополнительное количество никеля выбрасывается в атмосферу

при сжигании мазута, на котором работает часть ТЭЦ арктического региона. Так, в пробе летучей золы, отобранной на ТЭЦ г. Заполярный, содержание никеля составило 3 мас. %. Помимо никеля летучая зола содержала 8 мас. % ванадия, а в зависимости от вида сжигаемого мазута может содержать и другие тяжелые металлы [16].

Результаты обследования, проведенные в г. Мончегорске, показали, что частота онкологических заболеваний у людей, работающих на комбинате «Североникель», в 3 раза выше, чем в среднем у жителей города. Причина столь значительной разницы — наличие в атмосфере производственных помещений канцерогенных элементов, в первую очередь никеля, отнесенного Международным агентством по изучению рака к I группе опасности. При этом наибольшая смертность зарегистрирована у работников пирометаллургического производства, которые подвержены интенсивному воздействию пылевых выбросов [16].

Таблица 1

Содержание некоторых токсичных элементов в тонкой пыли предприятий ПАО «ГМК «Норильский никель»»

Вид пыли	Содержание, мас. %					
	Ni	Pb	As	Cd	Se	Tl
Пыль никелевой анодной плавки из электрофильтров	40–60	0,2–0,5	–	–	0,1	–
Пыль никелевой анодной плавки из рукавных фильтров	40–50	0,5–0,9	–	–	0,2	–
Пыль от обжига никелевого концентрата в печах КС	33–63	0,1–0,9	2–6	0,002	0,2–3,0	0,002
Пыль конвертирования, комбинат «Печенганикель»	3–10	8–13	2–6	0,25	0,1–0,2	0,02
Пыль конвертирования, Никелевый завод	6–8	1,7–3,6	2–5	–	–	–

Сопоставление данных о среднем составе пылей, образующихся при переработке сульфидного медно-никелевого сырья на предприятиях ПАО «ГМК «Норильский никель»» (табл. 1), и последствий воздействия на человека содержащихся в пылях элементов (табл. 2) наглядно показывает причины высокого уровня заболеваемости и смертности.

Следует отметить, что в атмосферу попадает наиболее тонкая пыль, содержащая микро- и наночастицы тяжелых металлов, которые обладают особой токсичностью [17].

В связи с ужесточением требований к выбросам, а также с усовершенствованием оборудования эффективность очистки пылегазового потока на металлургических предприятиях в последние годы существенно повысилась, что позволило обеспечить более глубокое извлечение из газов диоксида серы и микрочастиц, однако загрязненность близлежащих территорий остается очень высокой [18–25].

Таблица 2

ПДК и характеристика токсического действия элементов, содержащихся в пылях медно-никелевого производства [11]

Элемент	ПДК в воздухе рабочей зоны*	Класс опасности	Последствия избыточного поступления в организм
Ni и его соединения	0,0005–0,05	I	Аллергия, дерматиты, снижение функции легких, бронхит, ингибирование синтеза ДНК, онкологические заболевания, особенно часто рак легких
Pb	0,005	I	Накапливается в костях. Блокирует или снижает деятельность некоторых ферментов. Вызывает анемию, поражает почки и мозг, снижает интеллект
As	0,01	II	Острая почечная и печеночная недостаточность, внутрисосудистый гемолиз, поражение нервной системы
Cd	0,01	I	Поражение почек, анемия. Остеопороз. Деформация скелета, развитие гипертонии. Ингибирует ДНК и нарушает их синтез, увеличивает концентрацию кальция в печени. Блокирует синтез витамина D

Элемент	ПДК в воздухе рабочей зоны*	Класс опасности	Последствия избыточного поступления в организм
SeO ₂ **	0,1	I	Анемия, нарушение функции печени и сердца
Tl	0,01	I	Нарушает функционирование различных ферментных систем, ингибирует их и препятствует синтезу белков. Вызывает выпадение волос. Через несколько недель после отравления таллием возможна внезапная смерть, связанная с остановкой сердца

* ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

** Требуется специальная защита кожи и глаз.

В частности, исследование природных водотоков в районе Мончегорской площадки Кольской ГМК показало, что они загрязнены тяжелыми металлами, причем это связано не только со сбросом недостаточно очищенных вод в оз. Нюдъ-Явр, которое сообщается с оз. Имандра, но и с поступлением в озеро загрязненной речной воды, в которой никель и медь содержатся и в растворимом виде, и в составе взвешенных частиц (табл. 3), где также были обнаружены частицы пыли [24, 25].

Таблица 3

Содержание некоторых тяжелых металлов и кальция в пробах взвешенных частиц, выделенных из сточной и речной воды [24]

Место отбора	Время отбора	Содержание элементов, мас. %					
		Ni	Cu	Co	Fe	Zn	Ca
Трубы перетока воды из технологического отстойника в северную часть оз. Нюдъ-Явр	Июнь 2002	5,3	3,7	0,18	4,4	0,08	2,4
	Август 2002	4,0	7,0	0,07	2,8	0,10	7,9
	Март 2003	4,5	0,6	0,27	–	–	7,6
Река Кумужья	Сентябрь 2002	1,2	2,7	0,07	2,9	0,17	2,4
Река Травяная	Сентябрь 2002	0,6	1,4	0,20	2,8	0,21	8,0

В период начала раннего половодья в речной воде в отдельные годы зафиксировано превышение ПДК по никелю — в 38–44 раза и меди — в 260–620 раз из-за смыва во время снеготаяния с территории, примыкающей к комбинату «Североникель», накопившихся за зимний период выбросов металлургической пыли [25].

Снижению выбросов пыли в окружающую среду способствует внедрение новых гидрометаллургических технологий переработки сырья, что является устойчивой тенденцией дальнейшего развития производств металлургического профиля [4, 26–28]. Однако пиропроцессы в металлургии меди и никеля до настоящего времени применяются очень широко [29–32], и при переработке сульфидного медно-никелевого сырья полностью отказаться от таких переделов невозможно, так как именно они обеспечивают концентрирование цветных и благородных металлов и удаление балластных примесей в виде магнезия, железа и кремнезема. Таким образом, задача эффективной очистки пылегазового потока от сернистого газа и взвешенных частиц не теряет своей актуальности.

Одним из наиболее распространенных вариантов утилизации пылей после сухой очистки газов является их возврат в действующее производство, в результате чего возникает проблема накопления таких вредных для основной технологии примесей, как цинк, свинец и мышьяк. В связи с этим очевидна необходимость выведения пылей из основного цикла получения металлов и организации их самостоятельной переработки, в том числе для снижения потерь содержащихся в сырье ценных компонентов. Как отметил С. С. Набойченко, член-корреспондент РАН и один из ведущих специалистов в области комплексной переработки медного сырья, «эффективное использование пылей цветной металлургии является одной из проблем в совершенствовании переработки полиметаллического сырья» [33]. В справочнике по наилучшим доступным технологиям в качестве мер по уменьшению отходов при производстве никеля подчеркивается необходимость их повторного использования или проведения вторичной переработки, в первую очередь рекомендуется извлечение металлов из пылей систем пылеулавливания, а также регенерация или переработка ванадиевых катализаторов [34].

Мокрая очистка пылегазового потока с получением товарной серной кислоты контактным способом, организованная, в частности, на комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК», сопровождается образованием дополнительных видов отходов: промывной серной кислоты, газоходных конденсатов, селенистых кеков и отработанных ванадиевых катализаторов.

До недавнего времени сульфатсодержащие растворы и пульпы направлялись на нейтрализацию и сброс на шлакоотвал в полном объеме, в настоящее время — частично; селенистые кеки и ванадиевые катализаторы складываются и, по возможности, реализуются в виде некондиционного продукта. Очевидно, что такой способ утилизации растворов приводит к дополнительной экологической нагрузке, а отсутствие комплексных технологий переработки промежуточных продуктов — к безвозвратным потерям ценных компонентов, в том числе редких и благородных металлов, в результате складирования и захоронения продуктов горно-металлургического комплекса [35–41].

Разработка и внедрение эффективных технологий утилизации и переработки промежуточных продуктов газоочистки медно-никелевого производства является перспективным направлением не только для снижения экологической нагрузки от производственной деятельности, но и для повышения экономической эффективности предприятия.

Затраты на проведение экологических мероприятий, связанных с утилизацией и переработкой отходов медно-никелевого производства, могут быть существенно снижены, а в некоторых случаях даже достигнута прибыль от организации нового производства, если выполняются частично или полностью следующие условия [42]:

- при переработке отходов используются экологически безопасные и малозатратные технологии;
- отходы используются в исходном виде или после небольшой подготовки в качестве самостоятельного реагента или материала взамен закупаемых предприятием продуктов;
- извлечение из отходов токсичных элементов и вредных для технологии примесей производится при одновременной переработке нескольких видов отходов;
- при переработке отходов производится новая или дополнительная продукция, реализация которой позволяет частично или полностью компенсировать затраты на производство.

Немаловажное значение при разработке ресурсосберегающих технологий имеет также учет специфических свойств минерального сырья техногенного происхождения [43].

Очевидно, что более широкое внедрение способов, отвечающих перечисленным выше условиям, позволит существенно сократить объемы отходов и токсичных выбросов и будет способствовать повышению эффективности переработки медно-никелевого сырья.

Вопросам переработки промежуточных продуктов металлургических производств посвящено достаточно много публикаций, в том числе обзорных статей и диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, однако специальные монографии, систематизирующие данные по утилизации и комплексной переработке продуктов газоочистки медно-никелевого производства, отсутствуют. В монографиях А. П. Снурникова [44] и Л. М. Богачевой [45], опубликованных более 30 лет назад, представлены результаты исследований относительно пылей, образующихся при переработке медных концентратов Урала и Узбекистана соответственно. Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей достаточно подробно описана С. В. Кареловым с соавторами в работе [46], изданной в 1996 г. Новые сведения о способах переработки пылей медеплавильных предприятий даны в других обзорных статьях уральских ученых [47, 48], кратко описаны в учебном пособии С. С. Набойченко с соавторами (2013) [49]. Ряд перспективных и действующих на уральских медных заводах процессов переработки техногенных продуктов и отходов очистки газов (пыли, промывная кислота, ванадиевые катализаторы) представлены в труде А. А. Смирнова с соавторами (2006) [50].

В большинстве изданий, систематизирующих информацию о современных технологиях получения никеля, меди и кобальта, вопросы переработки пылей затронуты незначительно, имеются лишь некоторые примеры схем для пылей отдельных пирометаллургических процессов.

В данной монографии представлен обзор исследований и производственной практики утилизации промежуточных продуктов и отходов газоочистки предприятий по производству меди и никеля, а также приведены результаты исследований по переработке продуктов газоочистки медно-никелевого производства АО «Кольская ГМК» (рис. 1), проведенных в лаборатории «Разработки и внедрения процессов химической технологии» ИХТРЭМС КНЦ РАН в течение последних 30 лет.

Работа выполнена в рамках плановых исследований по темам НИР, договорных работ с АО «Кольская ГМК», частично поддержана финансированием по программам фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах, а также Российского фонда фундаментальных исследований.

Для определения содержания цветных, редких и благородных металлов применяли рентгеноспектральный и рентгенофлюоресцентный методы анализа, методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, а также метод масс-спектрометрии, что позволило определять микроконцентрации элементов и получать достоверные данные об их распределении.

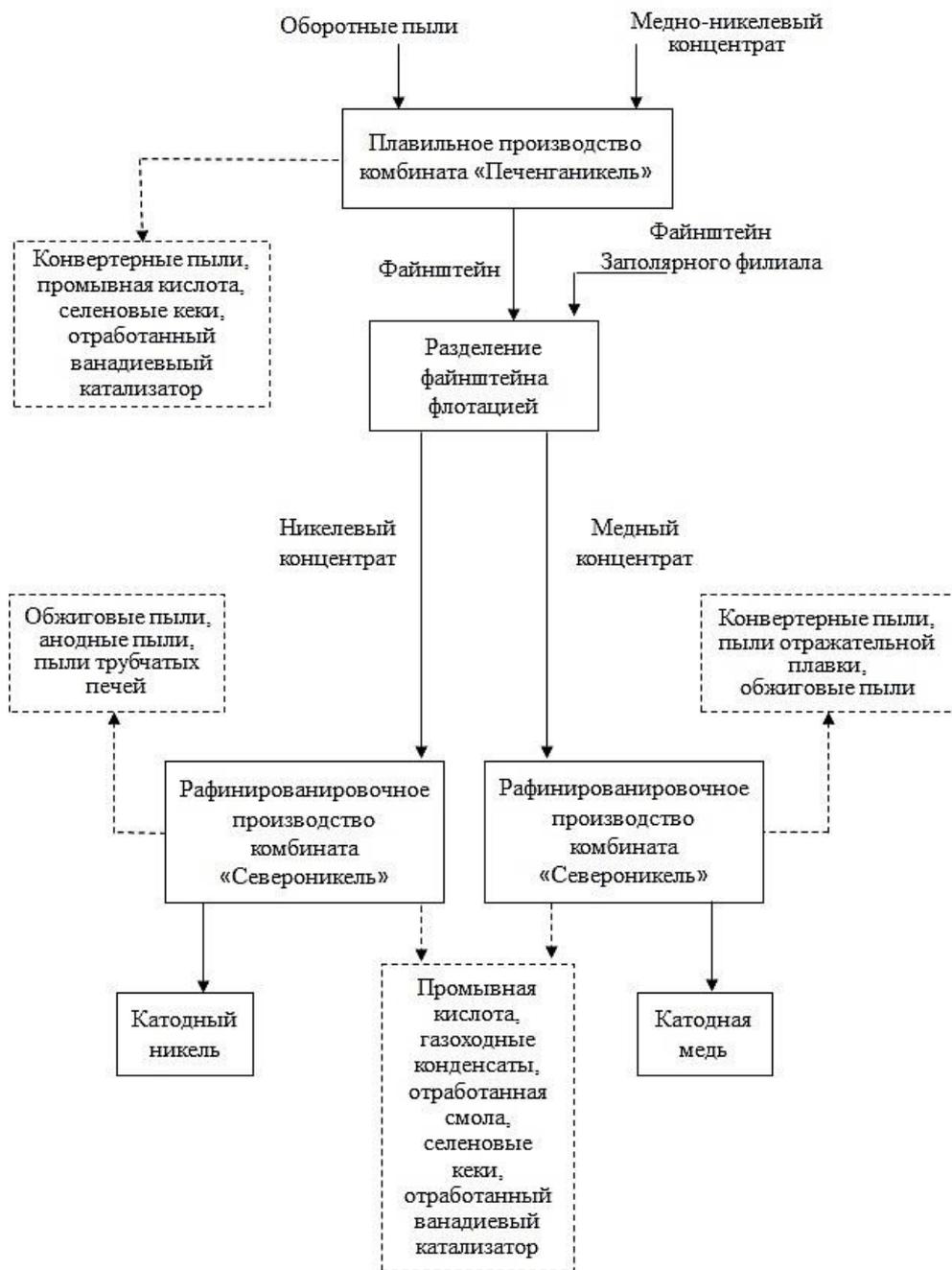


Рис. 1. Блок-схема образования промежуточных продуктов и отходов газоочистки АО «Кольская ГМК»

При оценке содержания благородных металлов в продуктах, содержащих селеновую основу, дополнительно разработана методика масс-спектрометрического определения после автоклавного

микроволнового разложения, позволяющая избежать потерь при вскрытии образцов [51]. Измерения содержаний элементов проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е (Перкин Элмер, США), атомно-абсорбционных спектрометрах AAnalyst (ф. Perkin Elmer, USA), КВАНТ 2А (Россия), атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония) и другом аналитическом оборудовании.

Для изучения фазового состава применяли рентгенофазовый, а также минераграфический метод с использованием оптического микроскопа [52, 53].

Авторы выражают благодарность за вклад в проведение исследований канд. геол.-минер. наук Ю. Н. Нерадовскому (ГИ КНЦ РАН), канд. техн. наук П. Б. Громову, канд. техн. наук А. М. Петровой, канд. техн. наук Е. С. Кшуманевой, канд. хим. наук С. В. Дрогобужской, Л. П. Лебедевой, Е. Г. Багровой, Н.В. Сербе, В. Я. Кузнецову, Т. Е. Щур (ИХТРЭМС КНЦ РАН), специалистам АО «Кольская ГМК» канд. техн. наук О. А. Хомченко, И. Э. Мальц, К. М. Волчеку, Т. Р. Зенкевич, Д. П. Тюкину и др.

Авторы признательны рецензентам, акад. НАН Республики Казахстан, проф. З. С. Абишевой и д-ру техн. наук, проф. И. В. Шадруновой за ценные замечания и рекомендации в процессе работы над монографией.

1. ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЫЛЕЙ МЕДНОГО И НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Характеристика пылей и современные тенденции их утилизации и переработки

1.1.1. Состав пылей, образующихся при переработке медного, никелевого и медно-никелевого сырья

Пыли медных и никелевых предприятий, являясь многокомпонентными продуктами, отличаются огромным разнообразием химического, гранулометрического и фазового состава [54–67], который зависит от исходного сырья, особенностей технологии и конструкции технологического и газоочистного оборудования. Грубая пыль, улавливаемая в котлах-утилизаторах, пылевых камерах, циклонах, образуется в основном за счет механического пылеуноса и имеет состав, близкий к составу шихты, и может быть возвращена в пирометаллургический процесс. Более тонкие пыли, улавливаемые рукавными фильтрами или электрофильтрами, содержат частицы исходной шихты, возгоны легколетучих компонентов и продукты их окисления в различных соотношениях. В электрофильтрах при пропускании запыленного газового потока через электрическое поле частицы пыли получают электрический заряд и ускорение, заставляющее их двигаться вдоль силовых линий поля с последующим осаждением на электродах. Вследствие того что силы, вызывающие осаждение частиц пыли, приложены в этом случае только к самим частицам, а не ко всему потоку газа, расход энергии при электрической очистке значительно ниже, чем для большинства других пылеулавливающих аппаратов. Электрофильтры пригодны для улавливания частиц менее 1 мкм, состоящих в основном из возгонов [68].

В пылях автогенных процессов, которые характеризуются высоким пылеуносом, доля неокисленных частиц меди и никеля увеличивается. Степень перехода в пылегазовую фазу микропримесей также зависит от различных факторов [69–77], при этом по сравнению с исходной шихтой тонкие пыли значительно обогащены благородными металлами и редкими элементами.

Пыли предприятий Урала, перерабатывающих медные руды (ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», ОАО «Святогор», ОАО «Уралэлектромедь», ОАО «Медногорский медно-серный комбинат», ЗАО «Карабашмедь», ОАО «Уралэлектромедь», Кыштымский медеэлектролитный

завод, ЗАО «Уралгидромедь»), традиционно рассматриваются в качестве свинец-цинксодержащего вторичного сырья [46–49, 78, 79], а также дополнительных источников получения германия, индия и кадмия [80–83]. Повышенные содержания свинца и цинка отмечены и в тонких пылях Алмалыкского горно-металлургического комбината (Узбекистан), сырьем которого являются медно-порфиновые руды. Помимо этих элементов, пыли могут служить также дополнительным источником получения меди, рения, висмута и серебра [45, 84]. Что касается медных предприятий Казахстана (ТОО «Корпорация “Казахмыс”»), отмечена перспективность извлечения из пылей от переработки сульфидного медного сырья как тяжелых цветных металлов, так и редких элементов (кадмия, осмия и рения) [85–91].

Проведены обширные исследования фазового и химического состава пылей от переработки сульфидного медно-никелевого сырья различных агрегатов крупнейшего в Российской Федерации концерна «Норильский никель» [92–96], в том числе в зависимости от условий проведения пирометаллургических процессов и места отбора проб.

Установлено, что минеральный состав пылей обжига концентратов в печах КС в значительной степени определяется режимом обжига. Так, при обжиге никельсодержащего медного концентрата на Норильском комбинате в зависимости от режима обжига меняется соотношение окисленной и сульфидной фаз железа, меди и никеля. Укрупненно-лабораторные испытания автогенного обжига медно-никелевых концентратов, проведенные для АО «Кольская ГМК», показали зависимость выхода пыли, содержания в ней серы и гранулометрических характеристик от состава шихты и условий проведения процесса [92].

Результаты систематического изучения вещественного состава, форм нахождения и распределения элементов в пылях основных технологических переделов Никелевого и Надеждинского металлургического заводов Заполярного филиала АО «ГМК «Норильский никель» представлены в работах [93, 94]. Химический состав пылей некоторых металлургических агрегатов Заполярного филиала ГМК «Норильский никель» приведен в табл. 4.

Установлено, что основу всех пылей составляют компоненты продуктов соответствующих технологических процессов (концентратов, сульфидных расплавов, шлаков, огарков, продуктов восстановления и т. д.). Авторами работ показано, что во всех пылях концентрируется свинец, а в пылях рудно-термической плавки, печи взвешенной плавки и конвертерной пыли — цинк. В пыли печей обжига в кипящем слое никелевого концентрата концентрируется свинец, мышьяк, селен и теллур.

Из благородных металлов отмечено концентрирование рутения и серебра, присутствует также платина, палладий, родий, иридий. Основная доля платиновых металлов представлена в форме самостоятельных фаз субмикронных размеров, которые ассоциированы с закисью никеля. Авторами также приведены данные по химическому составу основных фазовых составляющих (сульфидные капли, сульфидно-металлические капли, оксидные капли и др.), что представляет практический интерес при разработке технологий индивидуальной переработки пылей.

Таблица 4

Содержание элементов в пылях некоторых металлургических агрегатов Заполярного филиала ГМК «Норильский никель»

Предприятие	Содержание, мас. %				Место отбора проб
	Ni	Cu	Zn	Pb	
Надеждинский завод	12,3	19,4	0,020	0,065	Конвертерная никелевая плавка
	15,7	17,2	<0,001	0,001	Конвертерная медная плавка
	9,2	4,2	0,099	0,190	Взвешенная плавка, электрофильтр
	4,4	67,1	0,012	0,082	Печь Ванюкова, циклон
Никелевый завод	3,23	2,02	0,111	0,022	Рудно-термическая плавка, газоход
	14–16	13–15	0,020	0,065	Конвертер, газоход

В работе [95] исследованы образцы пыли, отобранной по всей протяженности газового тракта конвертерного передела комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК». Установлено, что наряду со снижением общей запыленности также заметно изменяется состав и строение пыли. В исследованных пылях содержание элементов находится в пределах, мас. %: Cu — 2,3–9,2; Ni — 3,50–17,2; Zn — 0,02–2,76; Pb — 0,14–11,00. При этом пыли этапа грубой газоочистки обогащены ценными компонентами (Cu, Ni, Co) и содержат незначительное количество вредных примесей (As, Pb, Zn, Se и др.). В свою очередь, на этапе тонкой газоочистки наблюдается противоположная картина. Пыли представлены преимущественно брызгами технологических расплавов процесса конвертирования и легколетучими компонентами расплавов. Выявлена зависимость распределения ценных компонентов

и вредных примесей от крупности структурных составляющих. Установлено, что грубая фракция в основном представлена брызгами технологических расплавов конвертирования (штейна, шлака, фэйштейна), неувоенными компонентами флюса и продуктами коагуляции мелких частиц возгонов. Тонкая фракция образована легколетучими компонентами и продуктами превращения, в первую очередь окисления составляющих грубой фракции.

Изучение вещественного состава проб пыли конвертирования медных штейнов на комбинате «Североникель», отобранных в различных точках системы улавливания и очистки газов, показало зависимость состава пылей от времени продувки расплава [96]. В начале продувки пыль состоит в основном из сульфидов меди с включениями оксидов железа и никеля и представляет собой частицы частично окисленного штейна. Позднее доля металлической фазы и сульфидных частиц уменьшается, увеличивается сульфатная составляющая и доля оксидов железа и никеля. Пыли на разных участках газоходной системы различны и по вещественному составу. Пыли электрофильтров неоднородны по составу и весьма отличаются по полям. Общим в данных пылях является основная структурная составляющая — сульфаты меди, никеля и железа. Большое количество сульфатов указывает на то, что основную массу формируют пыли с середины плавки и ближе к концу плавки, а также летучие примеси.

На составе пыли может сказываться и введение в шихту пиromеталлургических процессов стороннего или вторичного сырья [72], при этом специфика состава исходных медно-никелевых продуктов определяет возможность присутствия в пылях не только тяжелых цветных металлов, но и халькогенов, благородных металлов и других редких элементов [97–101].

В целом же можно констатировать факт существенного преобладания в пылях предприятий ПАО «ГМК «Норильский никель»», перерабатывающих сульфидное медно-никелевое сырье, соединений меди и никеля над соединениями свинца и цинка, что отличает их от пылей металлургических производств Уральского региона и Казахстана.

Следует отметить, что далеко не всегда основной макрокомпонент является целевым элементом для его извлечения. Задачами переработки пылей могут быть не только снижение потерь ценных компонентов исходного сырья, но и выведение технологически вредных примесей (свинец, цинк, селен, мышьяк и др.) из основного производственного контура [102–114]. При получении катодных никеля и меди такими элементами являются железо, цинк, свинец и халькогены, нежелательное присутствие которых в шихтах и растворах отрицательно влияет на качество товарных металлов.

1.1.2. Практика и перспективные способы утилизации и комплексной переработки пылей

Индивидуальная переработка пылей может осуществляться пирометаллургическими [115–122] или гидрометаллургическими [123–132] методами, в том числе путем комбинирования в схеме пирометаллургических процессов. Для интенсификации разложения материала используют автоклавные технологии [133, 134], известны разработки с применением биовыщелачивания [135–137] и физических методов разделения фаз [138, 139].

Пирометаллургическая переработка пылей имеет такие преимущества, как высокая удельная производительность оборудования и сравнительно невысокая стоимость применяемых реагентов. Однако низкое качество получаемых продуктов, большие объемы пылегазовой фазы и необходимость ее очистки, неполное извлечение металлов, а также высокие капитальные затраты и энергоемкость пиропроцессов во многих случаях препятствуют их внедрению в производство.

Существенно снизить капитальные затраты позволяет организация совместной пирометаллургической переработки пылей и других металлургических отходов, использование для переработки имеющегося оборудования. Так, на существующих мощностях металлургического цеха ОАО «Святогор» Уральской ГМК освоена переработка медной пыли, содержащей около 5 % меди, путем пиропереработки со шлаками медеплавильных предприятий, медеаффинировочного производства, отходов купоросного производства и силикатных шлаков с целью получения черновой меди [50].

Промышленные испытания способа переработки пылей от плавки сырья в печах Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», проведенные на пирометаллургическом оборудовании филиала «Производство сплавов цветных металлов» ОАО «Уралэлектромедь», показали возможность извлечения меди и благородных металлов и выведения до 99 % технологически вредных примесей из медеплавильного производства. Плавка на штейн и железосиликатный шлак проводилась в трехэлектродной электропечи, что обеспечило извлечение меди в штейн на 91–92 %, при этом мышьяк, сурьма и цинк перераспределились в возгоны. Дополнительная переработка штейна осуществлялась путем введения его в шихту действующего предприятия по полной технологической схеме с получением товарной продукции [102].

Известен способ переработки свинцово-цинковых отходов, в том числе тонких пылей медеплавильных заводов, кеков и съёмов, с переводом свинца, олова и меди в сплав, а цинка в возгоны [140]. Согласно изобретению, сухую смесь отходов с восстановителем загружают в расплав карбонатов щелочных металлов или их смесей с карбонатами щелочноземельных металлов, выдерживают при температуре 880–1160 °С в течение 2–4 ч, извлекают свинцовый сплав, а возгоны цинка охлаждают и улавливают. Полученный свинцовый сплав, имеющий повышенное содержание сурьмы, меди и олова, подвергают ликвации, которая позволяет разделить его на богатую медью и оловом лигатуру и черновой свинец. Технология прошла промышленные испытания и предложена к реализации.

Для пылей и шламов Жесказганского и Балхашского медеплавильных заводов (ТОО «Корпорация “Казахмыс”») исследована сульфатно-натриевая электроплавка совместно со шламами и присадкой оксида железа и сульфата свинца. Показано, что до 98 % свинца переходит в черновой металл, а в натриевом штейно-шлаковом расплаве, который является ценным продуктом, концентрируется до 98 % меди, 92 % цинка, 80 % мышьяка и 90 % селена [88]. Тем не менее более экономичны и предпочтительны с точки зрения экологической безопасности гидрметаллургические технологии, у которых есть дополнительное преимущество — возможность вовлечения в переработку некондиционных растворов и пульп, образующихся на предприятии.

Схемы переработки пылей с повышенным содержанием свинца и цинка, основанные на сернокислотном выщелачивании, описаны в [49]. Отмечено, что для обработки пыли с высоким содержанием труднорастворимых соединений металлов дополнительно применяют предварительную сульфатизацию либо проводят автоклавное выщелачивание. После вскрытия материала цинк содержащий фильтрат направляется на селективную очистку от кадмия, меди, индия, рения, а свинцовистый кек, содержащий также олово и висмут, — на свинцовые заводы для извлечения этих элементов. Для выделения железа из растворов чаще всего используют нейтрализацию и окисление, медь и кадмий осаждают цементацией на цинковой пыли, для извлечения германия, индия и рения могут быть использованы известные осадительные, сорбционные или экстракционные методы. Основным товарным продуктом технологий является карбонат цинка или одноводный сульфат цинка.

Технология, реализованная в 2010 г. на Медногорском медно-серном комбинате (Уральская ГМК), позволила исключить складирование пылей на предприятии и извлекать цинк в готовую продукцию.

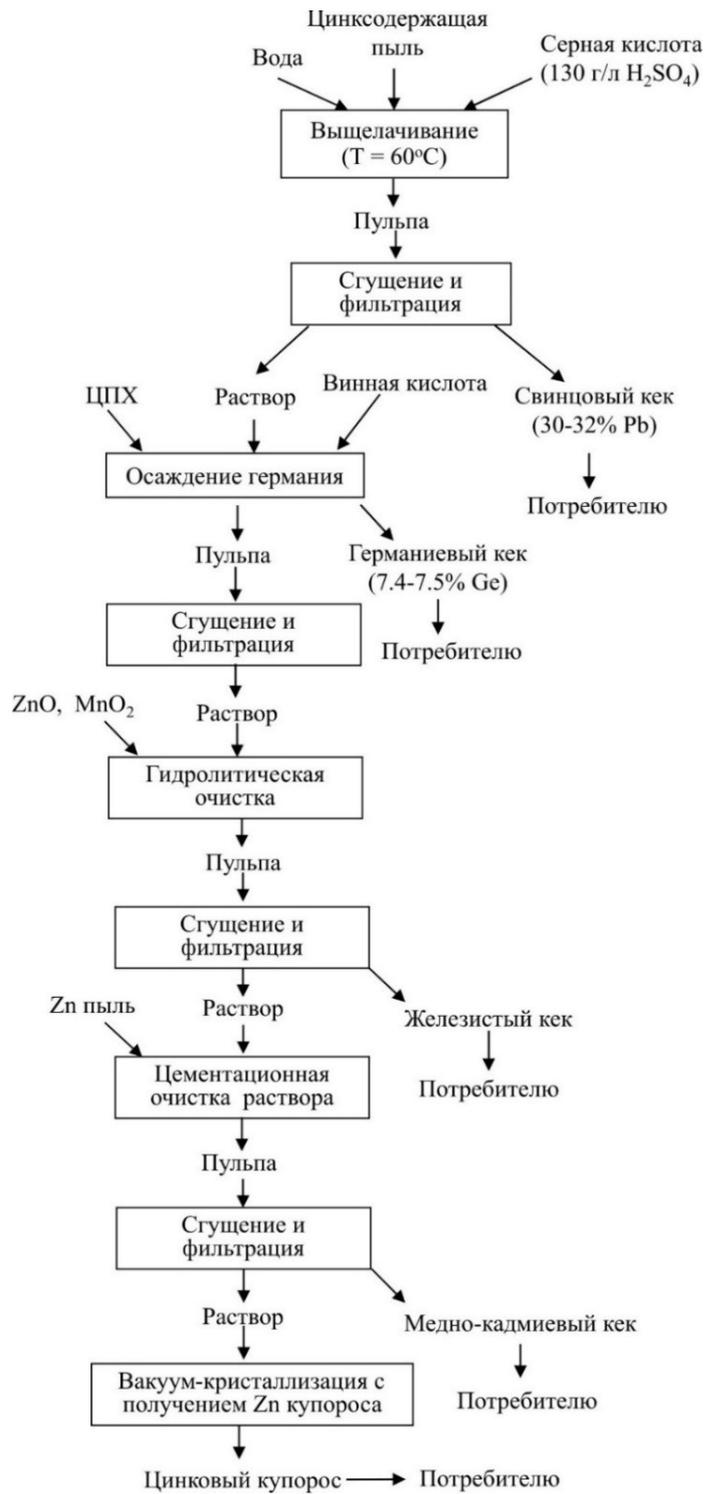


Рис. 2. Технологическая схема гидрометаллургической переработки цинксодержащих пылей медных заводов (ЦПХ — N-цетилперидиновый хлорид)

Схема включает трехстадийное сернокислотное выщелачивание, осаждение германия в виде сублат-соли, гидролитическую и сульфидную очистку от мышьяка и получение цинкового купороса из раствора. Нерастворимый медьсодержащий остаток далее направляется на пиromеталлургический передел [50].

Более комплексную переработку обеспечивает еще одна схема, предложенная для цинксодержащих пылей уральских медных заводов. Она включает выщелачивание сернокислым раствором, после чего из раствора сульфата цинка последовательно извлекаются макро- и микропримеси (рис. 2). Осаждение германия проводят смесью оксикарбоновой кислоты и длинноцепочного амина, в результате чего образуется малорастворимый органический осадок. Затем гидролитическим осаждением с применением оксидов цинка и марганца из фильтрата выделяют железистый кек, содержащий также мышьяк, сурьму, олово и другие микропримеси. Последующая цементационная очистка раствора позволяет извлечь медь и кадмий в медно-кадмиевый кек, после чего из чистого сульфатного раствора выделяют цинковый купорос известными методами, в частности вакуум-кристаллизацией [128].

Ряд схем комплексной переработки свинцовистых пылей, образующихся на медных заводах Казахстана, разработаны З. С. Абишевой с сотрудниками [89, 90]. Согласно одной из концепций, в основу положено выщелачивание содовыми растворами, в результате чего происходит карбонизация сульфатных солей Pb, Cd, Zn, Cu и извлечение в раствор большей части рения. Кек карбонизации подвергают дополнительному вскрытию азотнокислым раствором, после чего объединенный фильтрат выщелачивания поступает на осаждение сульфата свинца. Рений извлекают методом жидкостной экстракции из маточного раствора осаждения, при этом кадмий, медь и цинк остаются в рафинате, который поступает на получение солей этих элементов. Экстракт направляют на производство рениевой продукции (рис. 3), из которого рений может быть выделен путем осаждения в виде перрената аммония, а последующая перекристаллизация или электродиализ позволяет получить чистый товарный перренат аммония [90].

Другой подход предполагает выщелачивание пыли серной кислотой в присутствии марганцевого концентрата, в результате чего в раствор переходят Re, In, Cd, Zn, Tl. Основное количество рения выделяется экстракцией для получения перрената аммония, остальные элементы извлекаются из рафината, а кек фильтрования после выщелачивания направляется на агломерацию и переработку [89].

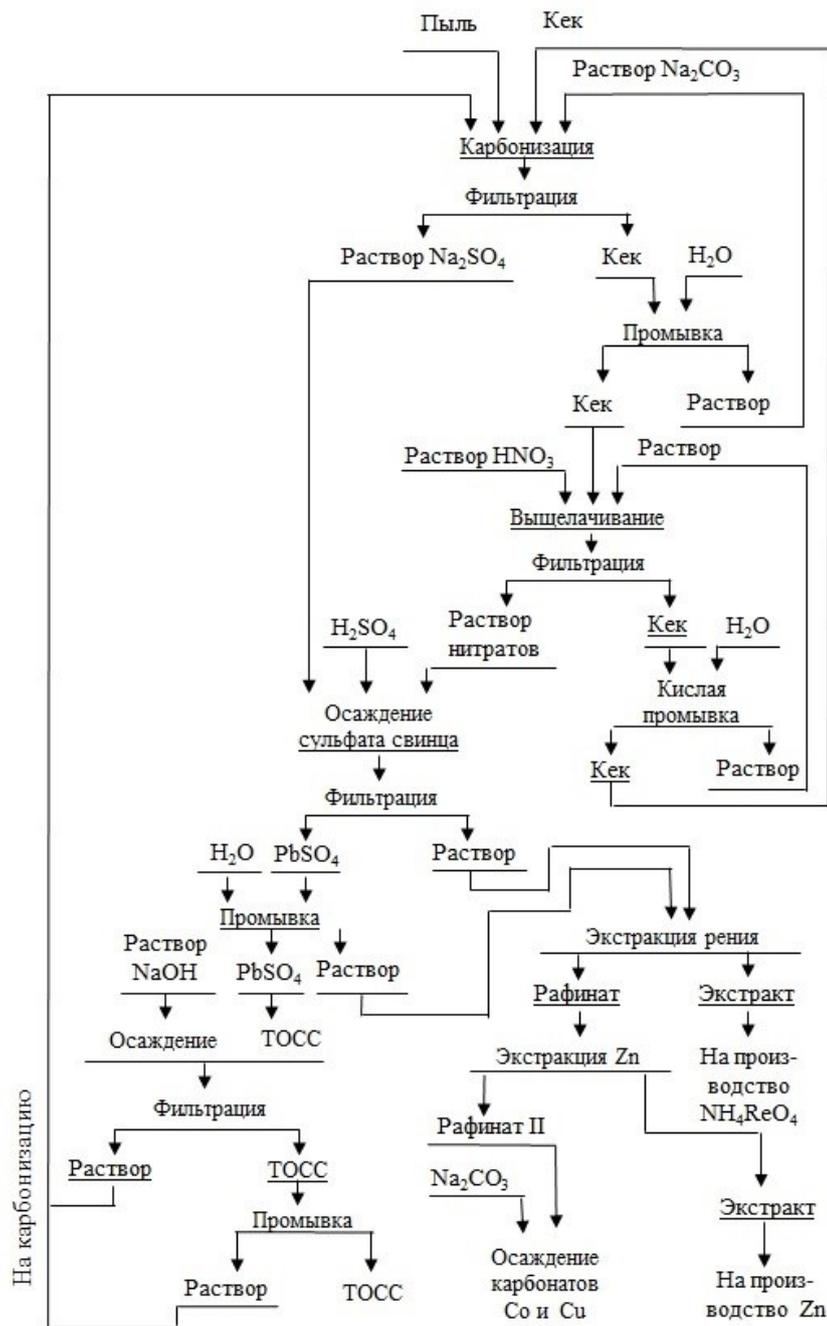


Рис. 3. Схема переработки свинцовистых пылей медных заводов (ТОСС — трехосновный сульфат свинца)

Примером достаточно успешного сочетания нескольких факторов, повышающих экономическую и экологическую привлекательность технологии, может служить схема переработки пылей конвертирования

штейнов, разработанная для Алмалыкского ГМК [84]. Тонкие пыли, содержащие 30–40 % свинца, а также цинк, медь, висмут, рений и серебро, подвергаются сернокислотному выщелачиванию, традиционному для медеплавильного завода. В качестве сернокислых растворов использовали промывную кислоту, образующуюся при мокрой очистке газов, что также частично решает проблему утилизации этого некондиционного продукта.

Проведенные исследования позволили предложить схему, которая включает окомкование и термообработку (низкотемпературную сульфатизацию) пыли, продукт которой выщелачивается промывной серной кислотой без нагревания. Свинцоводержащий кек фильтрования поступает на действующий участок выплавки черного свинца, а производственный раствор вместе с промывкой направляется на последовательное извлечение рения, меди и очистку от мышьяка. Очищенный раствор направляется в цинковое производство. После опробования схемы на опытном участке выданы исходные данные для проектирования и строительства опытной установки по переработке пылей и промывной кислоты медеплавильного завода. Следует отметить, что ранее на данном предприятии была построена опытная установка по переработке пылей кислородно-факельной плавки с экстракционным извлечением меди из растворов выщелачивания [141]. Технологическая схема переработки пыли (рис. 4), содержащей, мас. %: Cu — 17,3; Zn — 3,4; Fe — 21,6, а также примеси As, Pb, Se, Re и других элементов, включала операции выщелачивания пыли серной кислотой и экстракцию из раствора меди 20 %-м раствором экстрагента ОМГ (2-окси-5-алкилалканофеноноксим) и реэкстракцию меди 20 %-й серной кислотой.

Экстракцию меди проводили на четырех ступенях, а реэкстракцию на двух. Суммарная производительность экстракционного каскада составила 30 л/ч. В результате испытаний из раствора, содержащего 15,7 г/л меди и 3,2 г/л железа, получен реэкстракт с концентрацией меди 42,3 г/л и железа 4 г/л, после очистки которого от органических примесей произведена 99,9 %-я медь, с содержанием железа всего 0,0004 мас. %.

В результате синтеза целого ряда селективных на медь экстрагентов метод жидкостной экстракции меди из многокомпонентных слабокислых растворов в дальнейшем получил широкое распространение в промышленности [31]. Например, в работе [142] экстракцию применяли для глубокого извлечения меди из растворов выщелачивания пыли одного

из медных заводов. В предварительно нейтрализованном растворе, содержащем 31,6 г/л меди, с помощью экстрагента LIX 84-I за три ступени при О:В = 3:2 удалось снизить остаточную концентрацию меди до 0,2 г/л.

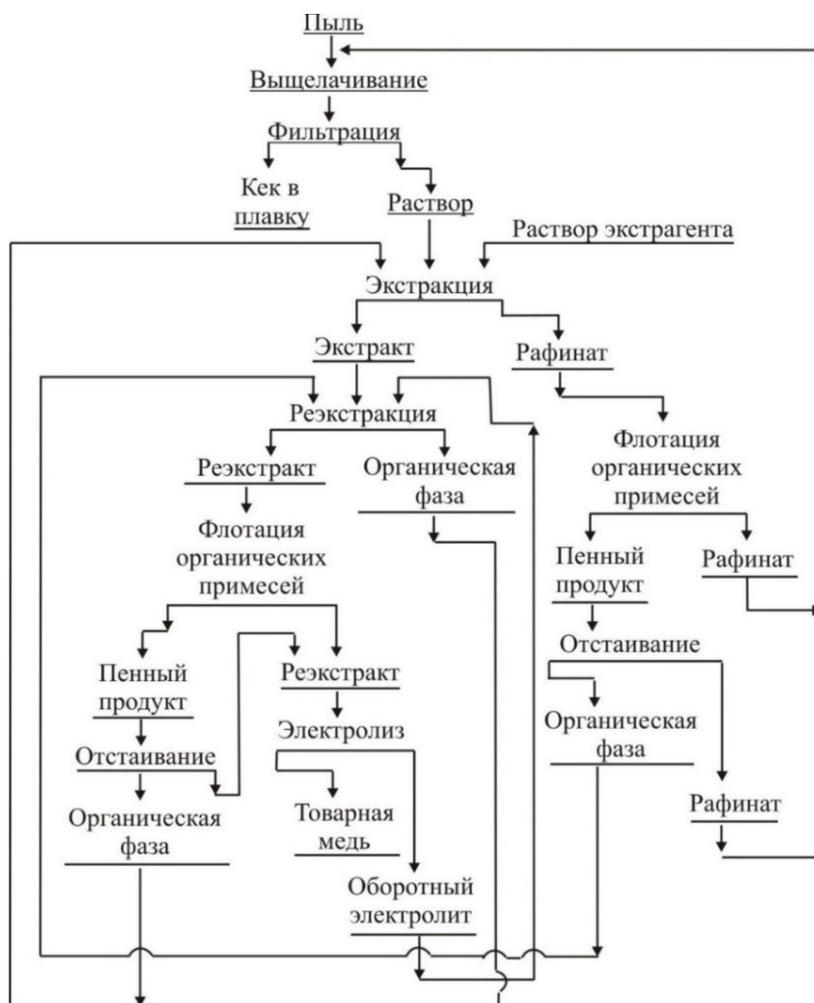


Рис. 4. Технологическая схема переработки пылей кислородно-факельной плавки

В отличие от производства меди, производство никеля на постсоветском пространстве в настоящее время сосредоточено на предприятиях концерна «Норильский никель», однако с учетом перспектив возобновления деятельности работающих на окисленном никелевом сырье предприятий Урала [143, 144] вопросы переработки образующихся в таких технологиях тонких пылей не теряют своей актуальности.

Технология переработки окисленных никелевых руд предусматривает проведение большого числа пирометаллургических операций. На первой стадии обычно проводится восстановительно-сульфатизирующая плавка предварительно сбрикетированной или агломерированной руды, далее осуществляется конвертирование штейна, обжиг фанштейна и восстановительная плавка огарка с получением огневого никеля или ферроникеля. По другой схеме руду прокачивают, а затем ведут выплавку ферроникеля в рудно-термических электропечах переменного тока. Для переработки уральских окисленных никелевых руд предложено также использовать электропечи постоянного тока. Как следует из работы [145], обжиговые пыли при электроплавке руды на ферроникель мало отличаются от огарка, а пыли электроплавки обогащаются в основном кремнеземом, в связи с чем являются обратными продуктами.

Окисленные никелевые руды не являются сырьевым источником благородных металлов из-за их слишком низкого содержания, однако, как было показано И. Н. Крупенко [146], а затем Т. Н. Грейвер [147], эти элементы способны концентрироваться в пылях от металлургической переработки. Наиболее высокие содержания в пылях были найдены для серебра, которое возгоняется при высокотемпературной обработке как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. При обжиге фанштейна комбината «Южуралникель» в печах КС в пылях отмечено концентрирование также рутения и иридия. Как показали исследования, проведенные в ИХТРЭМС КНЦ РАН, повышенное содержание благородных металлов в продуктах переработки окисленных никелевых руд на комбинате «Южуралникель» связано с тем, что для сульфидирования никелевой руды использовали железный колчедан, содержащий золото и серебро. Кроме того, при пирометаллургической переработке сырья создаются условия для возгонки благородных металлов и их концентрирования в пылях. Для уточнения содержания благородных металлов в продуктах комбината «Южуралникель» были отобраны пробы и проведен их анализ и установлено, что содержание благородных металлов в поступающем на комбинат сырье невелико и их сумма составляет примерно 0,4 г/т (табл. 5).

В то же время концентрация золота и серебра в гайском колчедане значительна, и при получении фанштейна наблюдается обогащение никелевого сырья этими металлами, как и металлами платиновой группы. В соответствии с действующей технологией фанштейн подвергают окислительному обжигу, при котором образуются пыли 1–4 (табл. 5),

а также проводят сульфат-хлорирующий обжиг. Пыль от сульфат-хлорирующего обжига улавливается в фильтрах 5, 6; пыль, образующаяся при выплавке ферроникеля, улавливается рукавными фильтрами. Данные таблицы свидетельствуют о том, что пыль от сульфат-хлорирующего обжига значительно обогащена благородными металлами, причем в наибольшей степени концентрируются в этой пыли золото, иридий, рутений и серебро.

Таблица 5

Содержание благородных металлов
в продуктах комбината «Южуралникель»

Вид продукта	Содержание, г/т						
	Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Руда сахаринская	0,34	0,06	0,13	0,25	0,03	0,011	0,05
Руда буруктальская	0,44	0,05	0,11	0,11	0,040	–	0,067
Колчедан гайский	15,7	1,4	0,10	0,31	0,02	0,023	0,019
Файнштейн	123,8	14	4,0	6,9	1,8	0,88	1,3
Огарок	115	9,4	2,5	0,43	0,46	0,75	0,87
Пыль от сульфат-хлорирующего обжига, фильтры 5, 6	670	134	11,8	8,6	1,4	8,7	8,1
Обжиговая пыль № 1	71	2,9	1,62	0,74	0,12	0,66	2,37
Обжиговая пыль № 2	74	3,2	1,66	1,49	0,09	1,52	3,36
Обжиговая пыль № 3	109	7,93	2,37	3,73	0,25	2,37	4,46
Обжиговая пыль № 4	86	11,1	2,68	1,69	0,15	2,70	3,35
Пыль с передела получения ферроникеля	15,2	3,6	0,85	0,48	0,076	0,14	0,86

Исследование фазового состава тонкой пыли от сульфат-хлорирующего обжига показало, что она состоит в основном из хлорида натрия и оксида никеля, также присутствует хлорид меди. Для концентрирования благородных металлов были проведены эксперименты по выщелачиванию пыли водой, растворами серной и соляной кислот, в том числе с дополнительным введением окислителя, в качестве которого использовали пероксид водорода. Остаток выщелачивания отделяли фильтрованием, сушили и определяли степень сокращения материала и концентрацию благородных металлов (табл. 6).

Таблица 6

Содержание благородных металлов в остатках выщелачивания пыли сульфат-хлорирующего обжига в зависимости от природы выщелачивающего агента ($C_{Ni} = 29,0$ мас. %, $C_{Cu} = 5,7$ мас. %, $T:Ж = 1:5$, $t = 80 \pm 1$ °C, $\tau = 1$ ч)

Состав раствора выщелачивания	Степень сокращения материала, раз	Содержание элементов, г/т						
		Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
H ₂ O	3,4	2897	665,5	66,5	34,2	1,06	40,2	72,5
H ₂ O + H ₂ O ₂	3,5	2762	1084	74,8	36,1	1,03	35,3	68,2
H ₂ SO ₄ 15 г/л	10,4	3540	1622	125,5	54,4	0,25	36,8	49,3
H ₂ SO ₄ 30 г/л	10,5	3605	1600	119,8	49,8	0,27	31,4	41,5
H ₂ SO ₄ 15 г/л + H ₂ O ₂	9,9	2842	1340	93,9	41,8	0,07	31,5	46,2
HCl 200 г/л	16,9	142	2875	269	134,2	0,82	68,3	112,4
HCl 200 г/л + H ₂ O ₂	16,2	93,7	73,4	28,2	1,79	0,47	22,2	27,0

При водном выщелачивании пыли происходило минимальное сокращение массы материала, а получаемые растворы были крайне неустойчивыми, так как из фильтратов выпадал белый осадок основного хлорида меди. Выщелачивание пыли раствором серной кислоты способствовало существенному увеличению степени сокращения материала и росту содержания в остатках серебра, золота, платины и палладия. Концентрация редких платиновых металлов в остатках не изменилась или уменьшилась, что связано с частичным переходом этих элементов в раствор. Введение окислителя в виде раствора пероксида водорода при сернокислотном выщелачивании влияет на переход в раствор благородных и цветных металлов незначительно (табл. 7).

Вероятно, благородные металлы частично присутствуют в пылях в виде растворимых окисленных форм и при выщелачивании переходят в раствор. Отсутствие достаточной концентрации комплексообразователя (ионов хлора) при сернокислотном выщелачивании не позволяет перевести в раствор большую часть благородных металлов даже в присутствии пероксида водорода. Таким образом, при проведении выщелачивания разбавленной серной кислотой получали достаточно богатые первичные концентраты благородных металлов, пригодных для их переработки на специализированных предприятиях.

Таблица 7

Содержание благородных металлов
в растворах сернокислотного выщелачивания пыли
(Т:Ж= 1:5, $t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

Условия выщелачивания	Содержание								
	мг/л							г/л	
	Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Ni	Cu
H ₂ SO ₄ 15 г/л	31,4	0,002	0,004	0,002	0,01	1,2	1,4	2,1	6,1
H ₂ SO ₄ 15 г/л + H ₂ O ₂	53,0	0,01	0,004	0,002	0,01	1,2	1,6	2,2	6,1

Следует отметить, что переход в раствор более 95 % благородных металлов наблюдался только при выщелачивании пылей растворами хлороводородной кислоты в присутствии пероксида водорода. При этом получали растворы, содержание благородных металлов в которых составило, г/л: Au — 0,37; Pt — 0,066; Pd — 0,019 и Ag — 0,136.

В работе [148] показано, что из таких растворов золото (III) может быть селективно извлечено с помощью алифатических спиртов с очень высокими коэффициентами распределения, величина которого для октанола-2 составила 369. Метод экстракции золота был рекомендован для практического использования на комбинате «Южуралникель», однако в настоящее время из-за низких цен на никель данное предприятие остановлено.

Можно также отметить пример повторного использования никелевых пылей, полученных при окислительном обжиге никелевого концентрата, для синтеза углеродных металлсодержащих наноструктур, состоящих из пылей и поливинилового спирта. Полученные продукты показали хорошие результаты в случае применения их в качестве модификаторов гипсосодержащих композиций для производства пено- и газобетонов. Установлено [149], что при введении всего 0,01–0,05 %-й добавки металлсодержащих нанопродуктов наблюдается повышение прочности и трещиностойкости пенобетонов в два раза.

Несмотря на большое разнообразие предлагаемых решений, примеры действующих технологий комплексной переработки пылей на предприятиях немногочисленны, что обусловлено многостадийностью схем переработки и необходимостью дополнительных капитальных вложений при их реализации.

1.2. Утилизация и комплексная переработка тонких пылей, образующихся в пиromеталлургических процессах АО «Кольская ГМК»

1.2.1. Утилизация и комплексная переработка тонких пылей плавильных цехов комбинатов «Североникель» и «Печенганикель»

В 1970 г. Э. Ш. Иоффе в институте «Гипроникель» была разработана технология выщелачивания конвертерных пылей, в соответствии с которой пыль выщелачивали водными растворами хлористого кальция с целью извлечения свинца и цинка и затем, варьируя рН, известковым молоком осаждали цветные металлы и железо (рис. 5).

Первый кек (кек цветных металлов) должен был возвращаться в никелевое производство, второй кек (свинцово-цинковый) предполагалось направлять на захоронение. Фильтрат выщелачивания после укрепления по соли возвращается на выщелачивание новой порции пыли. По этой технологии в 1977 г. на комбинате «Североникель» была построена промышленная установка, а технология переработки пылей позднее была усовершенствована М. Л. Навтановичем (рис. 6) [99].

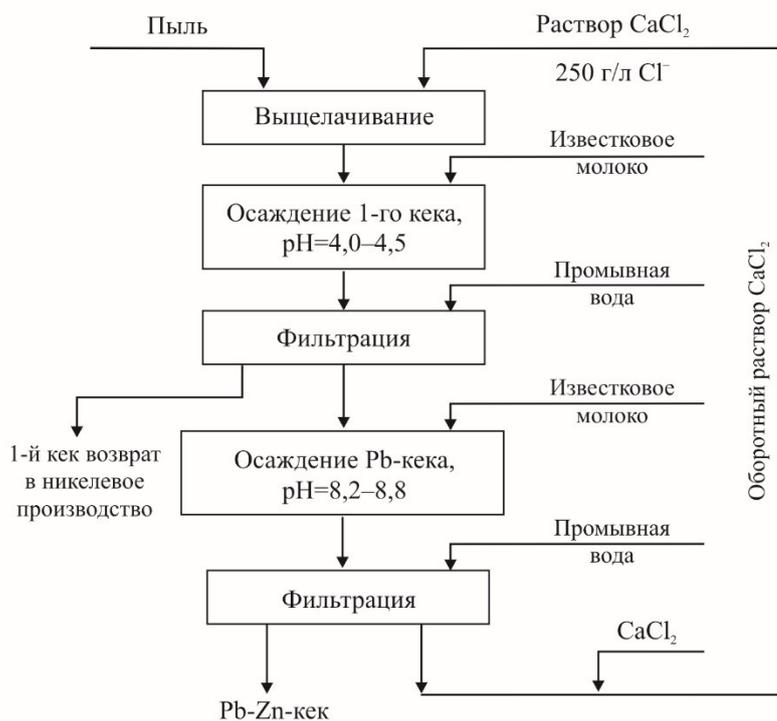


Рис. 5. Технологическая схема переработки конвертерных пылей (Э. Ш. Иоффе)

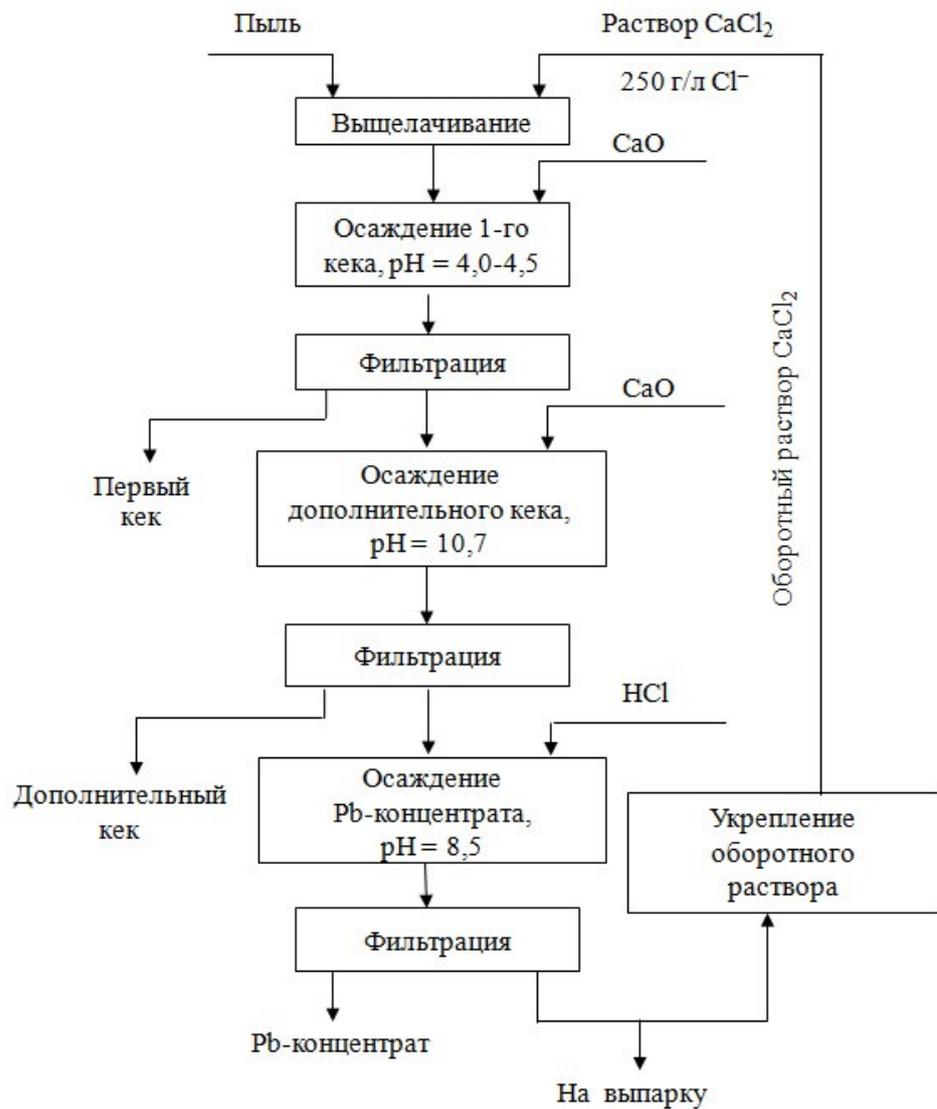


Рис. 6. Технологическая схема переработки конвертерных пылей (М. Л. Навтанович)

В ходе проведения испытаний конвертерные пыли, содержащие, мас. %: Pb — 1,7–3,6; Zn — 1,2–1,6; Ni — 6,4–7,3; Cu — 5,8–6,3, выщелачивали водным раствором хлористого кальция ($CCl = 250$ г/л). При pH 4,0–4,2 известковым молоком осаждали никель и медь, а затем при pH 8,2–8,8 — свинцово-цинковый кека. Извлечение свинца и цинка из пыли составило более 75 %. Кроме того, на действующей установке путем гидролитического осаждения был получен свинцовый концентрат, содержащий, мас. %: Pb — 35,0; Zn — 1,8; Ni — 0,32; Cu — 1,2, после промывки водой которого содержание свинца составило 68 мас. %.

Промышленная установка по переработке пылей некоторое время эксплуатировалась на комбинате «Североникель», что позволило снизить и контролировать содержание цинка в катодном никеле.

Учитывая, что содержание свинца и цинка в норильских рудах выше, чем в рудах Печенги, данная технология была опробована для пылей электрофильтров конвертеров Норильского ГМК [103]. Показана возможность извлечения свинца на 71–95 %, цинка — на 72–79 %. Получены свинцово-цинковые кеки с содержанием свинца 19,7–44,5 мас. % и цинка от 4,0 до 20,5 мас. %.

Позднее, в 1990-х гг., сотрудниками комбината «Печенганикель» и КНЦ РАН показано, что из пылей конвертирования может быть получен комплексный купорос, который пригоден для использования в качестве реагента флотации медно-никелевых руд.

Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд [150] заключается в следующем: пыль, содержащая порядка 50 % водорастворимых форм металлов, подвергается выщелачиванию в воде или слабокислом растворе при перемешивании в течение 20 мин, после фильтрования суспензии фильтрат представляет собой сульфатный раствор поливалентных металлов. Готовый реагент получается путем кристаллизации фильтрата после выпаривания водной фазы с выделением кристаллического продукта. При организации в непосредственной близости от обогатительной фабрики возможна подача реагента в виде раствора без кристаллизации. Особый эффект достигается тем, что, в отличие от чистого медного купороса, применяемого в качестве активатора, сочетание купоросов в предложенном способе позволяет более эффективно модифицировать поверхность сульфидных минералов, представленных в рудах халькопиритом, пентландитом, пирротинном (гексагональным, моноклинным), пиритом и некоторыми другими. В данном случае отмечается соответствие соотношений содержаний поливалентных металлов в предлагаемом реагенте и содержаний активных поверхностных центров металлов в сульфидных минералах исходной руды.

Оптимизация параметров выщелачивания тонких пылей показала, что процесс необходимо проводить при температуре 70–80 °С, соотношении Т:Ж = 1:30 в течение 0,5 ч, что позволяет практически полностью перевести в раствор водорастворимую часть сульфатов цветных металлов. Полученный раствор в зависимости от потребностей предприятия подвергается кристаллизации для получения комплексного купороса цветных металлов или напрямую поступает на обогатительный передел.

Из остатка (свинцовистый кек), содержащего свинец в форме $PbSO_4$, с помощью концентрированных хлоридных растворов при $T = 95 \pm \text{ }^\circ\text{C}$, Т:Ж = 1:10, $CCaCl_2 = 300 \text{ г/л}$, рН~1) проводили извлечение свинца, а при снижении температуры раствора до $\leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$ получали хлорид свинца (рис. 7).

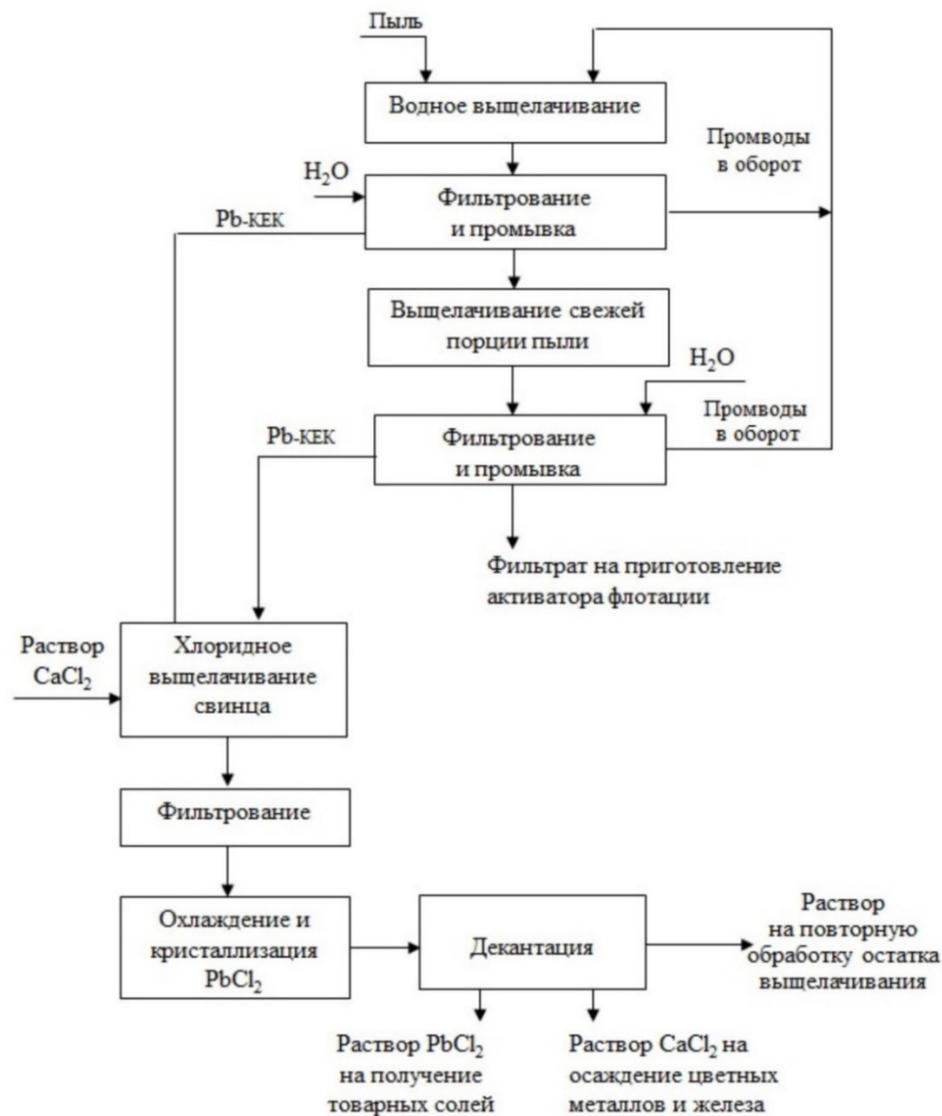


Рис. 7. Схема комплексной переработки конвертерных пылей комбината «Печенганикель»

Исследования составов тонких конвертерных пылей, проведенные в Ленинградском горном институте, показали, что, помимо цинка, свинца и мышьяка, они обогащены редкими элементами, после чего в 1990-х гг. изучена возможность извлечения из тонких пылей плавильного цеха комбината «Североникель» рения, германия и молибдена [97, 98]. Изучено водное, кислотное и щелочное выщелачивание пыли и установлено, что при водном выщелачивании достигается удовлетворительное извлечение из пыли рения и германия (60–70 %), а при многократном обороте

растворов происходит концентрирование редких элементов в водной фазе. Предложенная комплексная технология переработки тонких пылей включает их выщелачивание оборотной водой, щелочное выщелачивание кека и осаждение свинцового концентрата, после чего фильтрат направляется на селективное извлечение молибдена, германия, рения и цинка сорбционным способом. Молибден и германий концентрируют на низкоосновном анионите АН-31П при $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$, рений селективно сорбируют на низкоосновной анионообменной смоле АН-105-12П с последующей аммиачной десорбцией (10 %-й раствор NH_4OH). В оптимальных условиях за один цикл сорбции-десорбции может быть достигнуто обогащение по рению более чем в 100 раз. Существенным недостатком технологии является получение значительного количества элюатов и отсутствие схемы их рациональной переработки.

В связи с тем, что после распада СССР основные источники рения остались за рубежом, а цены на рений значительно выросли [151], комплексная переработка пылей конвертирования медно-никелевого фэйнштейна в последние годы вновь стала актуальной.

Анализ тонких конвертерных пылей комбината «Печенганикель», выполненный в ИХТРЭМС с применением метода масс-спектрометрии, показал, что они значительно обогащены редкими элементами по сравнению с исходным сырьем. Кроме основных компонентов пыли, содержание которых в пробе составило, мас. %: Fe — 5,7; Ni — 3,4; Cu — 2,0; Co — 0,04; Pb — 3,0; Zn — 1,5; As — 4,52; Sn — 0,3; Se — 0,17; Te — 0,29; Cd — 0,12, обнаружены также, г/т: Ru — 0,38; Rh — 1,3; Pd — 2,0; Ir — 0,3; Pt — 1,5; Os — 0,19; Au — 0,48; Ag — 289; Te — 285,5; Re — 56,7; Mo — 77,6; Ge — 160.

Водное выщелачивание, проведенное для растворения сульфатной фазы, показало, что при следовых количествах благородных металлов ($<0,2$ мг/л) фильтраты выщелачивания характеризуются наличием в них редких элементов. В частности, содержание рения в зависимости от условий выщелачивания, составило 4,2 и 5,7 мг/л (табл. 8).

Для изучения возможности селективного выделения рения из растворов водного выщелачивания пыли проведены лабораторные испытания с использованием в качестве экстрагента 15 % ТиОА в сульфатной форме с добавлением 10 % октанола-2 в Escaid 100. Экстракцию вели при соотношении О:В = 1:20, водную промывку при О:В = 1:2, реэкстракцию проводили 3 моль/л NH_4OH при О:В = 1:1. Выбор для экстракции ТиОА основан на его более высокой экстракционной способности по отношению к ReO_4^- по сравнению с третичным амином нормального строения [152, 153]. Извлечение рения

в реэкстракт составило более 99,9 %, в то время как Mo и As — 4,3 и 0,01 % соответственно, что показало высокую избирательность и эффективность экстрагента на основе ТиОА по отношению к рению.

Таблица 8

Содержание элементов в фильтрах водного выщелачивания конвертерных пылей (Т:Ж = 1:4; $t = 80$ °С; $\tau = 1$ ч)

Среда	Содержание, мг/л					
	Rh	Ru	Ir	Pt	Os	Au
H ₂ O	0,10	0,015	0,008	0,002	0,008	0,02
H ₂ O + H ₂ O ₂	0,14	0,019	0,008	0,001	0,008	0,02
	Ag	Re	Mo	Ge	Tl	Te
H ₂ O	0,79	4,2	7,0	13,8	39,4	183
H ₂ O + H ₂ O ₂	0,2	5,7	8,9	17,7	48,9	317

Укрупненные испытания на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа показали хорошую работоспособность предложенной технологии, при этом степень извлечения рения из раствора выщелачивания пыли составила 97,3 %, а степень концентрирования — более 27 раз (табл. 9). Рений был отделен от основной части макро- и микропримесей, а в сравнимых с рением количествах в щелочных реэкстрактах обнаружен только мышьяк и молибден.

Согласно предложенной схеме переработки конвертерных пылей (рис. 8), полученный щелочной реэкстракт нейтрализуется серной кислотой и из раствора производится повторное извлечение рения. Технология обеспечивает получение товарного продукта в виде перрената аммония, а также возможность переработки побочного раствора сульфатов цветных металлов и свинецсодержащего остатка в основном производстве.

С целью упрощения процесса и повышения избирательности выделения рения также исследована его сорбция на углеродсодержащих материалах, которые проявляют к рению высокое сродство [154, 155].

В качестве углеродсодержащего материала использовали углеволокна различных марок ПО «Химволокно» (г. Светлогорск, Беларусь). На основании изучения сорбции Re(VII) из модельных растворов установлено, что лучшими сорбционными характеристиками обладают волокна марки «Бусофит Т-040» и «Бусофит Т-055», которые способны на 99 % сорбировать рений из слабокислых растворов.

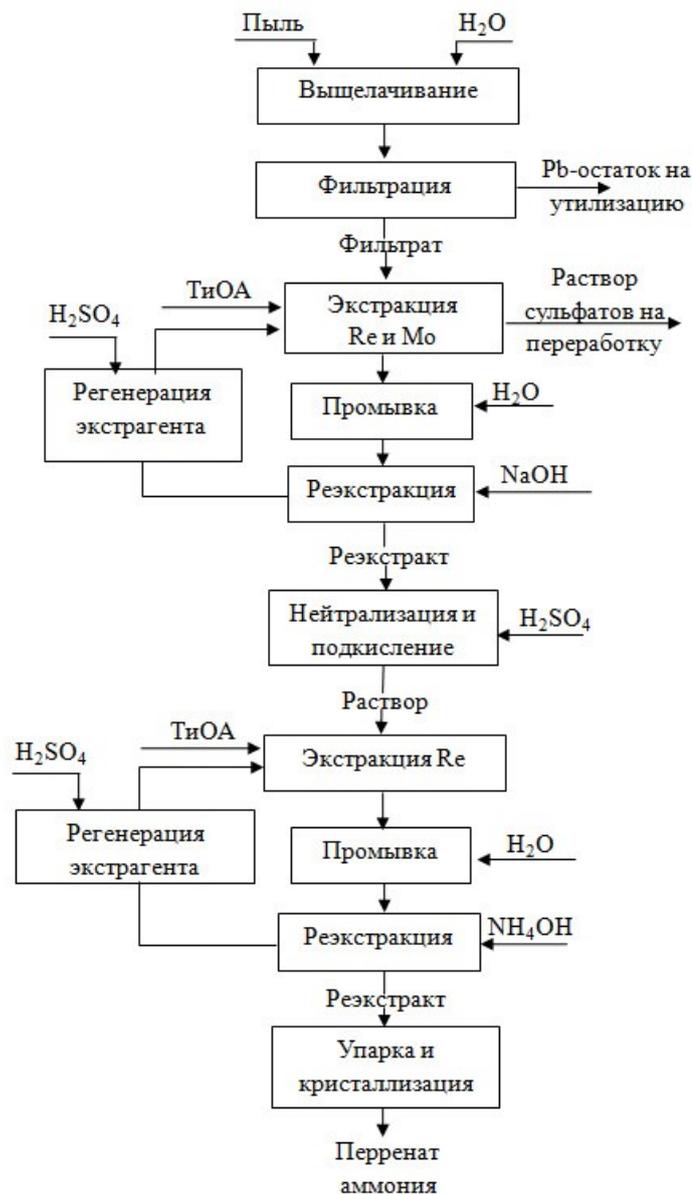


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки тонких конвертерных пылей медно-никелевого производства с извлечением рения

Повышение кислотности растворов несколько снижает степень извлечения рения, которая падает, например, для 200 г/л H_2SO_4 до 81 %. Исследования сорбции данными волокнами из растворов водного выщелачивания пыли показали возможность извлечения этого элемента при Т:Ж = 1:500 на 87,8–91,7 %. Показано, что его извлечение на фоне большого количества цветных и редких металлов углеволокнами является

высокоселективным процессом. Кроме рения, в значительной степени сорбировался только молибден (~60–70 %). С учетом того, что молибден легче удаляется из углей, разделение этих элементов производили на стадии десорбции: десорбция молибдена обеспечивалась при комнатной температуре, а рения — 1 %-м раствором Na_2CO_3 при температуре $90 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

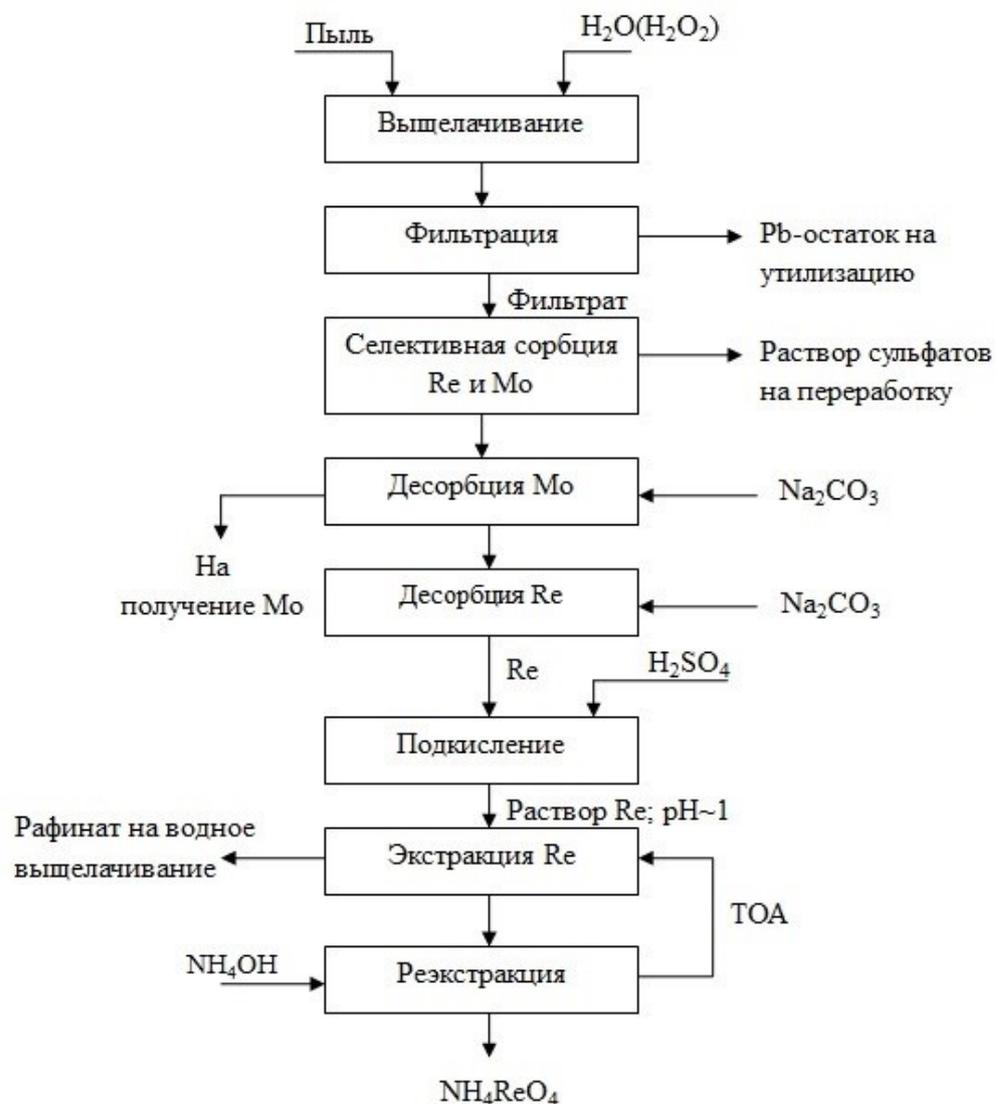


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема извлечения рения и молибдена из тонких конвертерных пылей

Для последующего концентрирования рения содовый раствор нейтрализовали и подкисляли до $\text{pH} \sim 1$, а затем при $\text{O}:\text{B} = 1:20$ проводили экстракцию рения третичным амином. После реэкстракции 10 %-м

раствором NH_4OH получали растворы, содержащие 3–5 г/л этого элемента. Принципиальная технологическая схема переработки конвертерных пылей (рис. 9) включает водное выщелачивание, последовательное сорбционное и экстракционное концентрирование рения и получение растворов, пригодных для производства солей рения и молибдена. Предварительные расчеты показали, что сквозное извлечение рения из пылей третьего поля электрофильтров при их переработке по предложенным технологиям составит не менее 85 %.

Таблица 9

Распределение некоторых элементов по ступеням экстракционного каскада при экстракции рения из раствора выщелачивания тонких пылей комбината «Печенганикель»

Номер камеры	Операция, условия	Содержание элементов в водной фазе, мг/л						
		Re	Mo	As	Zn	Cd	Ge	Tl
1	Экстракция, О: В = 1:10	0,18	10,6	988,5	1699,0	451,5	17,55	48,5
2		0,175	11,45	907,5	1576,5	449,5	16,25	42,0
3	Водная промывка, О:В = 1:1	0,022	0,365	303,0	8,85	0,455	0,125	0,085
4	Реэкстракция NaOH, О:В = 5:1	180,5	39,5	170,0	1,1	0,17	0,018	0,033
5		364,5	85,5	64,5	0,75	0,275	0,016	0,003

1.2.2. Переработка пылей никелевого производства комбината «Североникель»

Вопрос о необходимости индивидуальной переработки тонких пылей никелевого производства, улавливаемых электрофильтрами при сухой очистке пылегазовой фазы, возникал на комбинате «Североникель» в течение многих десятилетий. С учетом крайне негативного влияния цинка и свинца на качество катодного металла [156] необходимо предотвращать накопление этих элементов при оборотной переработке пылей в пирометаллургических процессах.

Ранее, в период работы плавильного цеха на комбинате «Североникель», тонкую пыль никелевой ветки вывозили на переработку совместно с норильской рудой, что позволяло регулировать уровень цинка и свинца в никелевых анодах. В связи с закрытием плавильного цеха

на площадке в г. Мончегорске и технологическими ограничениями по переработке пылей в пос. Никель решение проблемы накопления свинца, цинка и других примесей усложнилось. В настоящее время эти вопросы еще более актуальны, что связано с изменением состава перерабатываемого сырья и ростом в нем содержания попутных металлов, усовершенствованием системы очистки газов, изменениями в основной технологии. В результате реализации новой схемы переработки никелевого концентрата [26], в которой исключается образование обогащенных свинцом и цинком пылей анодной плавки, улавливаемых рукавными фильтрами КЕЛ, исключается канал частичного вывода этих элементов.

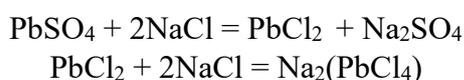
Для решения проблемы с цинком на комбинате «Североникель» в 2018 г. была запущена установка экстракционной цинкоочистки растворов гидрохлоридного выщелачивания с использованием третичных аминов. Практика работы экстракционной установки показала в целом возможность глубокой очистки хлоридных никелевых растворов. Остаточное содержание цинка в рафинате составляет, как правило, 0,2–0,3 мг/л, что соответствует (с учетом возврата промывных растворов) извлечению 70–80 % цинка в реэкстракт даже в присутствии меди и железа, однако свинец в этих условиях не экстрагируется. Таким образом необходимо предотвратить возрастание концентрации свинца в растворах путем выведения на индивидуальную переработку продуктов, обогащенных этим элементом.

Известно о применении для извлечения свинца из свинецсодержащих продуктов различных реагентов: растворов щелочей [157–159], кислот, в т. ч. органических [129–131, 160–165], нейтральных и подкисленных растворов солей щелочных металлов [166–172]. В ряде случаев процесс интенсифицировали введением в реакционную смесь различных неорганических и органических добавок [173, 174]. Опубликованы работы, посвященные извлечению свинца и серебра при их совместном присутствии [170–172, 174–177].

В частности, исследовано влияние подкисления раствора хлорида натрия введением в среду выщелачивания H_2SO_4 или HCl с целью повышения активности хлорид-ионов. При использовании водного раствора хлорида натрия степень извлечения свинца и серебра из остатков цинкового производства составила 70 и 16 % соответственно, при введении серной или соляной кислоты степень извлечения увеличилась до 90 и 20 %. Авторы отмечают, что применение H_2SO_4 является более экономичным. Чтобы повысить степень извлечения серебра, было опробовано введение добавок в виде H_2O_2 , $FeCl_3$, $CaCl_2$, $NaOCl$, $Ca(ClO)_2$ и $Ca(OH)_2$. Показано, что степень извлечения серебра увеличивается в присутствии гипохлорита

натрия или кальция, причем в последнем случае до 50 %, а введение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижает степень извлечения свинца [171].

В работах [175, 176] представлены результаты изучения процесса выщелачивания растворами хлорида натрия свинца и серебра из богатой по этим элементам пыли (содержание элементов, мас. %: Pb — 18–20; Ag — 12–16), образующейся при переработке шламов электролиза меди и никеля. Установлено, что в интервале температур от 20 до 90 °С и концентрации 75–300 г/л NaCl растворимость сульфата свинца возрастает практически линейно с увеличением температуры процесса, при этом при температуре 90 °С концентрация свинца в растворе NaCl 300 г/л может достигать 60 г/л. При использовании хлорида натрия растворение сульфата свинца с образованием хорошо растворимого в воде комплекса $\text{Na}_2(\text{PbCl}_4)$ протекает по реакциям:



Понижение температуры раствора и его разбавление приводит к значительному уменьшению растворимости хлорида свинца, в результате чего он выпадает в осадок. Разбавление раствора хлорида натрия с концентрацией 300 г/л в два раза позволяет выделить в осадок до 50 % свинца и до 70 % серебра. Следует отметить, что растворимость свинца и серебра в растворах NaCl практически не зависит от их совместного присутствия, а определяется только температурой и концентрацией хлоридного раствора (табл. 10, 11).

Таблица 10

Растворимость свинца (г/л) в системе NaCl + PbSO₄
и NaCl + AgCl + PbSO₄ при t = 20 °С

Концентрация NaCl, г/л	150	200	250	300
PbSO ₄	3,1	4,9	8,2	11,9
AgCl + PbSO ₄	3,2	5,0	7,9	11,6

Таблица 11

Растворимость серебра (мг/л) в системе NaCl + PbSO₄
и NaCl + AgCl + PbSO₄ при t = 20 °С

Концентрация NaCl, г/л	150	200	250
AgCl	98	183	8,2
AgCl + PbSO ₄	96	174	453

Установлены кинетические закономерности процесса выщелачивания сульфата свинца в растворах хлорида натрия, выявлены промежуточные формы нахождения свинца. Показано, что на начальных стадиях процесс лимитируется растворением образующихся промежуточных сульфатно-хлоридных соединений. При продолжительности более 10–20 мин процессы выщелачивания лимитируются диффузионными ограничениями, обусловленными насыщением раствора по свинцу в форме его хлоридных комплексных соединений. Аналогичные данные получены для выщелачивания свинца гидроксидом натрия. Этими же авторами показано, что сульфат свинца является сорбционно малоактивным по отношению к металлам платиновой группы и наиболее вероятным типом соосаждения металлов платиновой группы на сульфате свинца является адсорбция. В случае серебра наиболее вероятно изоморфное соосаждение [177].

Следует подчеркнуть, что выбор способа переработки свинецсодержащих пылей, в частности пылей никелевого производства комбината «Североникель», должен определяться целесообразностью внедрения определенной технологии с учетом минимизации капитальных затрат и адаптированности ее к основной технологии получения катодного никеля.

Исследования, направленные на разработку технологий извлечения из пылей цинка, свинца и серебра из пылей комбината «Североникель», проводились в ИХТРЭМС КНЦ РАН с 1990 г. В период до 2005 г. было разработано несколько схем, имеющих своей целью выведение из пылей технологически вредных элементов, а также снижение потерь серебра [178–181].

Комплексное опробование пылей никелевой ветки комбината «Североникель», проведенное в 1990-х гг., показало наличие в них не только цветных, но и благородных металлов, а в пылях обжига концентрата в печах «кипящего слоя» — также халькогенов (табл. 12, 13). Установлено преимущественное присутствие в пылях анодной плавки оксидных и металлических частиц, в то время как пыли печей обжига представляют собой смесь сульфатов и оксидов металлов.

Выщелачивание пылей промывной серной кислотой, образующейся в результате очистки газов (глава 2), позволило извлечь из них до 80 % цинка, при этом степень извлечения никеля, кобальта и железа не превышала 40 %. Серебро и свинец при этих условиях практически не выщелачиваются, а медь даже частично цементируется самой пылью. Повысить степень выщелачивания свинца до 70 % удалось при добавлении к промывной кислоте хлорида натрия и при поддержании высокого соотношения Ж:Т (табл. 14). Кислые растворы, полученные после

выщелачивания цинка из пылей, предложено направлять на сорбционную очистку от цинка на действующей установке [182], после чего они могут быть использованы в никелевом производстве.

Таблица 12

Содержание металлов в тонких пылях никелевого производства, уловленных электрофильтрами

Элементы	Содержание, мас. %		
	печей КС обжига никелевого производства	никелевой анодной плавки рафинировочного цеха	плавильного цеха анодного никеля
Ni	33,0–63,0	49–54	25–40
Cu	2,0–3,6	5,3–6,7	7,8–9,0
Co	0,6–1,2	1,2–1,5	0,6–1,0
Fe	2,5–6,4	5,1–5,3	3,4–4,4
Zn	0,002–0,005	0,026–0,066	0,08–0,11
Pb	0,13–0,15	0,10–0,49	0,15–0,28
Ag	0,061–0,062	0,06–0,09	0,065–0,11

Таблица 13

Содержание благородных металлов, селена и теллура в пылях печей КС

Поля электрофильтров	Содержание, г/т								
	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ru	Ir	Se	Te
1	620,0	9,1	130,0	23,0	3,8	65,0	23,0	280	900
2	610,0	7,8	140,0	21,0	3,8	66,0	19,0	800	900
3	620,0	6,8	90,0	10,0	5,8	72,0	23,0	5400	900

Для повышения степени извлечения цинка исследовано выщелачивание в лабораторном автоклаве в режиме, моделирующем работу действующей автоклавной установки комбината «Североникель» ($t = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, Т:Ж = 1:10, давление — $14 \cdot 10^5 \text{ Па}$, продолжительность — 2 часа). В зависимости от вида пылей извлечено 93–99 % цинка и получены растворы, содержащие 50–150 мг/л этого элемента, которые после соответствующей очистки также пригодны для пополнения дефицита производственных растворов. Остатки выщелачивания существенно

обогащаются по содержанию свинца и серебра. С целью извлечения этих элементов из остатков, а также из исходных пылей исследованы различные варианты обработки хлоридными растворами: раствором хлорида кальция в диапазоне рН 1,5–2,0, а также растворами хлорида никеля и хлорида натрия.

Таблица 14

Извлечение металлов из пыли никелевой анодной плавки промывной серной кислотой при $t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 3$ ч

Т:Ж	Извлечение в раствор, %						
	Zn	Pb	Ag	Ni	Co	Cu	Fe
Промывная кислота							
1:5	76,6	–	0,11	35,2	30,4	–	37,5
1:10	78,0	–	0,12	37,8	32,4	–	39,5
Промывная кислота + 85 г/л NaCl							
1:10	84,2	71,9	0,33	50,4	41,9	24,6	41,0
1:5	82,0	14,8	0,25	49,0	38,8	0,8	40,9
1:2.5	80,0	3,2	0,15	47,4	38,5	1,4	40,5

Примечание. Состав промывной кислоты, г/л: H₂SO₄ — 500; Ni — 1,96; Co — 0,042; Cu — 2,14; Fe — 0,4; Zn — 0,052; Pb — 0,007; As — 0,46.

Установлено, что при выщелачивании концентрированным раствором NiCl₂ при рН 1,0–2,0 в зависимости от вида анодной пыли в раствор извлекается 50–88 % свинца. Степень выщелачивания свинца из остатков сернокислотного выщелачивания составила 91–96 %, а для пылей печей обжига в «кипящем слое» она достигает 99 %. Повышенный переход свинца в последних двух случаях связан с тем, что, в отличие от анодных пылей, в которых он в значительной степени присутствует в виде силикатов (методом РФА идентифицировано соединение Pb₄SiO₆), в остатках выщелачивания и в пылях КС основной свинецсодержащей фазой является PbSO₄, который достаточно хорошо растворим в концентрированных хлоридных растворах. Извлечение свинца из растворов предложено проводить путем осаждения сульфидом натрия или в виде его сульфата, что достигается при смешивании свинецсодержащего раствора NiCl₂ с промывной кислотой в соотношении, обеспечивающем последующую очистку кислоты от цинка.

Предложенные схемы переработки пылей анодной плавки и обжига концентрата в печах КС представлены на рис. 10 и 11 соответственно.

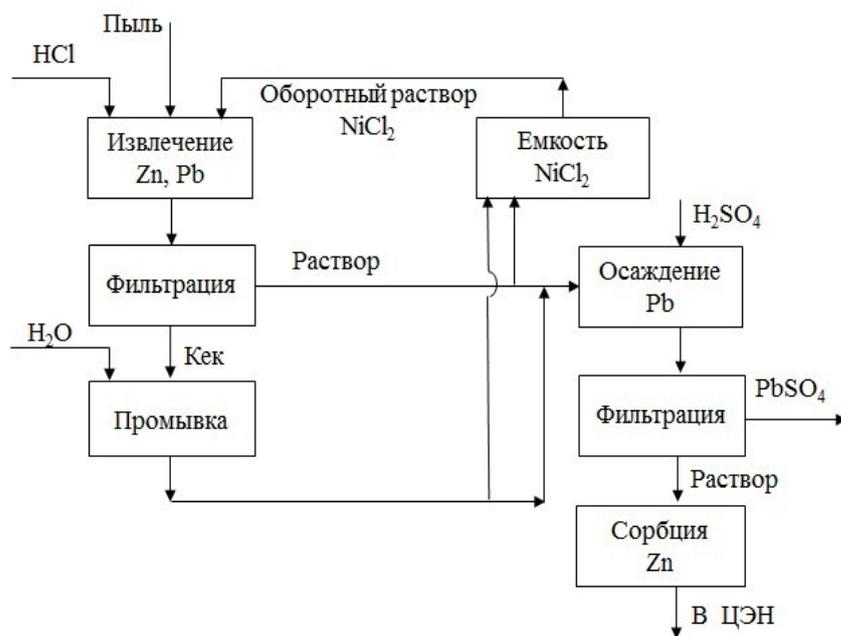


Рис. 10. Схема извлечения свинца и цинка из пылей никелевой анодной плавки

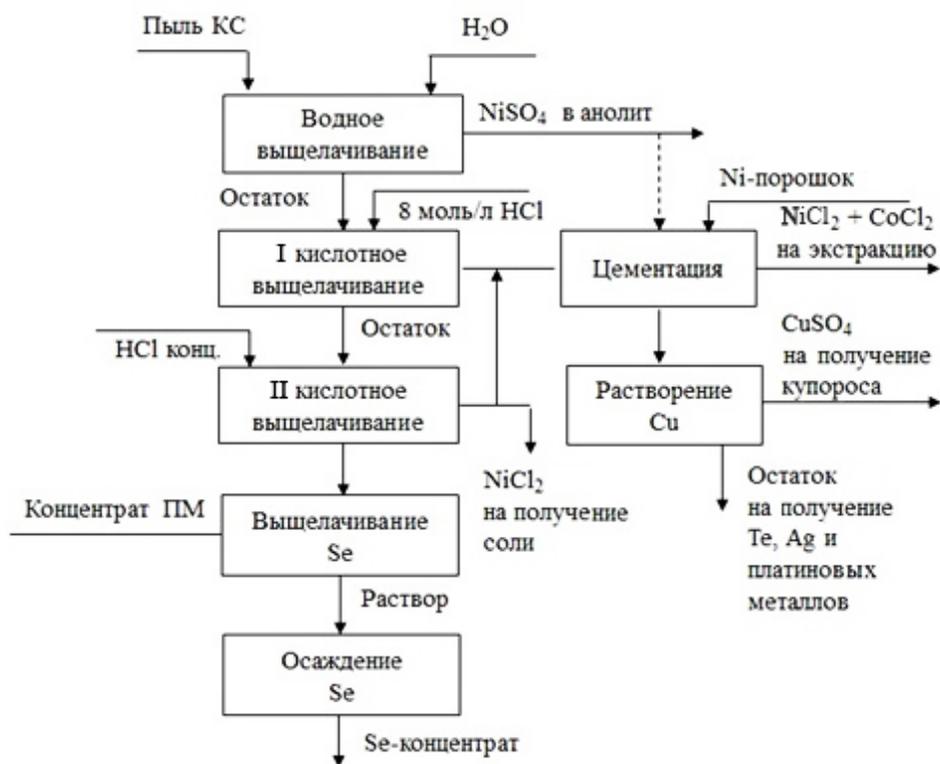


Рис. 11. Схема комплексной переработки пылей печей КС

Технология обжиговых пылей обеспечивает комплексность их переработки: после удаления водорастворимых соединений цветных металлов и железа двухстадийная обработка остатков выщелачивания солянокислым раствором в жестких условиях при температуре 90 °С позволяет получить концентрированные растворы NiCl_2 (200–250 г/л) и селенсодержащий концентрат благородных металлов. Селен извлекается из остатка сульфитным выщелачиванием, после чего осаждается в виде чистого продукта путем пропускания сернистого газа [183]. Очищенный от селена остаток представляет собой концентрат благородных металлов, содержание суммы платиновых металлов в котором составляет более 3 мас. %, при почти равных количествах палладия и рутения (1,49 и 1,40 мас. % соответственно). Насыщенные никельсодержащие растворы могут быть использованы при переработке анодных пылей по схеме, представленной на рис. 10, или направлены на получение чистых солей металлов и концентрата, содержащего теллур и благородные металлы.

С целью снижения потерь серебра в никелевом производстве ранее выполнены исследования по извлечению этого элемента из пылей никелевой анодной плавки. В экспериментах использовали пыль, отобранную из коллектора чистых газов рафинировочного цеха комбината «Североникель», содержащую, мас. %: Ni — 48,8; Cu — 6,5; Fe — 4,3; Co — 1,6; Zn — 0,08; Pb — 0,72, а также 1,2 г/т серебра. Сравнение результатов извлечения элементов при использовании в качестве реагента тиосульфата натрия и тиосульфата аммония показали преимущества применения первого, при этом определены условия достижения высокой избирательности отделения серебра от меди и свинца, содержащихся в пылях.

Осаждение серебра из раствора осуществляли введением избытка сульфид-ионов в виде сульфида натрия с контролем окислительно-восстановительного потенциала. Проведена оптимизация состава реагента выщелачивания и основных параметров проведения процессов выщелачивания и осаждения, в том числе с использованием оборотных растворов.

Предложен и запатентован метод извлечения серебра из пылей [184], который может применяться при переработке других видов серебросодержащих отходов. Согласно изобретению, материал обрабатывают нейтральным (рН 6–8) раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1–2,5 моль/л (преимущественно 0,25–1,0 моль/л), при температуре 40–80 °С, поддерживая отношение Т:Ж = 1:(1–5) в течение 10–120 мин. После завершения выщелачивания раствор фильтруют и из фильтрата при температуре 20–40 °С осаждают

сульфидный концентрат серебра путем введения раствора сульфида натрия до значения окислительно-восстановительного потенциала — 450–550 мВ и соотношения $\Sigma\text{Me}:\text{S}$ (1,2–1,8):1, где Me — Ag, Cu, Pb, Au. Полученный концентрат отделяют от раствора, который затем используют в качестве оборотного, направляя его на стадию выщелачивания новой порции отходов (рис. 12). Способ позволяет достигнуть 66–99 % степени извлечения серебра в раствор, селективно отделить серебро от основной части тяжелых цветных и благородных металлов и выделить его в виде 5–42 % серебрясодержащих концентратов без использования токсичных и агрессивных реагентов и применения специального коррозионно-устойчивого оборудования.

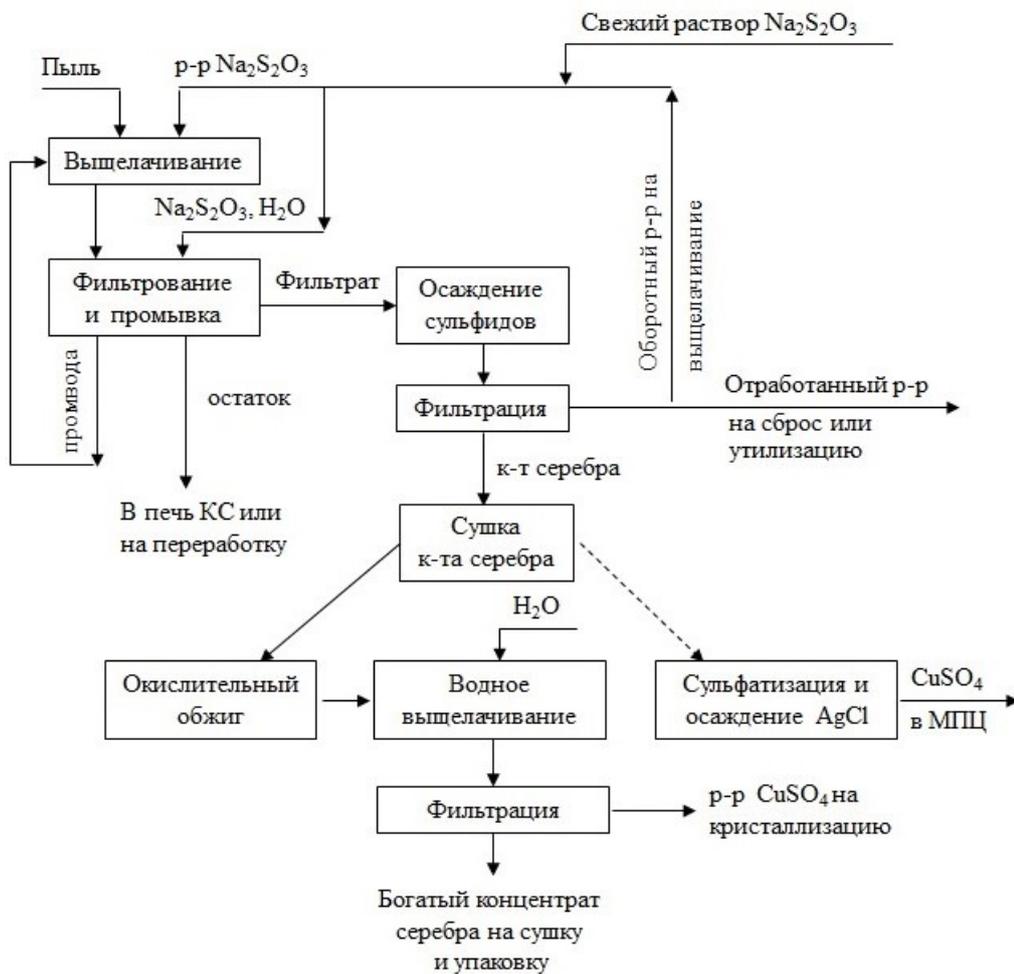


Рис. 12. Технологическая схема извлечения серебра из пылей

В ходе укрупненных испытаний способа получены концентраты, содержащие около 55 мас. % меди и 5–7 мас. % серебра, которые могут быть переработаны с медными шламами или по отдельной схеме. Так, путем обжига концентрата при 600–700 °С и последующего сернокислотного выщелачивания огарка содержание серебра повысилось до 30–80 мас. %, при этом раствор сульфата меди пригоден для получения медного купороса или для получения электролитной меди.

В рамках проведенных исследований также показана эффективность высокотемпературной вакуумной отгонки микропримесей из тонких пылей никелевой анодной плавки для предотвращения потерь серебра и накапливания свинца и цинка при их оборотной переработке [181]. Для отгонки в восстановительной атмосфере большей части серебра, цинка и свинца достаточно поддерживать температуру 1150–1250 °С в течение 3 часов, при этом пыль также обедняется по висмуту, олову, сурьме и щелочным металлам. В то же время степень возгонки остальных компонентов незначительна, что позволяет получать богатые по серебру, цинку и свинцу концентраты.

Способность цинка к возгонке в восстановительной атмосфере при высокой температуре заставила обратить внимание также на пыли, образующиеся при восстановлении закиси никеля в трубчатых печах. Данный процесс протекает при температуре 1050–1250 °С, что значительно превышает температуру кипения цинка (906 °С), в связи с чем возможна возгонка этого элемента. В соответствии с технологией очистки газов трубчатых печей в рафинировочном отделении металлургического цеха Кольской ГМК предусмотрено улавливание газов в циклонах, а затем в пенных аппаратах, после чего пыль гидротранспортом направляется в сгустители и затем возвращается на пирометаллургический передел рафинирования никелевого концентрата.

С применением рентгенофазового анализа установлено, что пыли состоят из четырех основных фаз: аморфной фазы угля, металлического никеля, закиси никеля и кварца. Что касается цинка, то его содержание в пылях пенных аппаратов колебалось в очень широких интервалах от 0,0005 до 0,05 %. Такой диапазон концентраций, вероятно, может быть связан с загрузкой в печи оборотных материалов с повышенным содержанием цинка, а также с нестабильностью температуры в трубчатой печи. Для исключения увеличения содержания цинка в катодном никеле данный вид пылей также рекомендовано выводить из оборота на самостоятельную переработку.

Исследования, направленные на разработку технологии для пылей никелевого производства, были возобновлены в ИХТРЭМС в 2015 г. С учетом произошедших изменений в технологии и составе перерабатываемого

никелевого сырья актуальным вопросом к этому времени стало выведение на индивидуальную переработку пылей от обжига никелевого концентрата в печах «кипящего слоя» и была поставлена задача разработки технологического регламента для строительства и введения в эксплуатацию промышленной установки.

Так как при обжиге никелевого концентрата контактирование мелкодисперсного материала с горячим сернистым газом в присутствии кислорода воздуха приводит к сульфатизации компонентов пыли, сера в пылях КС представлена преимущественно водорастворимой сульфатной формой. Различие физико-химических свойств сульфидов, металлов и сульфатов никеля, свинца и цинка, находящихся в газовой фазе в виде возгонов и твердых мелкодисперсных частиц, сопровождается их перераспределением между полями электрофильтра по мере прохождения газа через него и изменением температуры внутривольного пространства.

Анализ распределения элементов по полям электрофильтров показал, что наиболее обогащены по свинцу пыли электрофильтров третьих полей (табл. 15). Пыли от обжига никелевого концентрата содержат также, мас. %: Cu — 1,7–3,5; Fe — 1,1–1,6; Zn — $\leq 0,005$; Se — 2,3–3,9; Te — 0,80–0,11. Содержание золота и платиновых металлов находится на границе чувствительности методов анализа. Обратная зависимость выхода твердого остатка от содержания серы при водном выщелачивании (табл. 16) свидетельствует о преимущественном присутствии в пылях водорастворимых сульфатов металлов.

Таблица 15

Среднее содержание элементов
в пылях электрофильтров печей КС

Электрофильтр	Поле	Содержание, мас.%			
		Ni	Pb	S	Ag
1	1	56,0	0,17	6,70	0,06
	2	68,0	0,20	9,51	0,06
	3	46,0	0,45	11,16	0,13
2	1	62,0	0,32	2,19	0,11
	2	63,0	0,19	3,14	0,08
	3	27,0	0,42	–	0,10
3	1	68,0	0,54	2,66	0,13
	2	48,0	0,59	3,92	0,14
	3	44,0	0,66	11,18	0,13

Таблица 16

Зависимость степени сокращения массы пыли от содержания сульфатной серы

Содержание серы, мас. %	Степень сокращения, %
2,2	8,6
2,7	10,9
3,1	15,6
3,9	18,9
6,7	35,2
9,5	50,5
11,2	57,5
11,2	59,6

Учитывая то, что растворимость сульфата свинца в воде крайне мала [185], для обогащения остатка по свинцу применяли водное выщелачивание [186]. Оптимальные условия водного выщелачивания были определены экспериментально (рис. 13, табл. 17): процесс рекомендовано проводить при температурном режиме $80-85 \pm 1$ °С и соотношении Т:Ж = 1:2–1:3 в течение 1–2 часов, при этом следует отметить, что оптимальные параметры проведения технологических операций на производстве необходимо корректировать в ходе промышленных испытаний.

Таблица 17

Влияние соотношения Т:Ж на содержание элементов в фильтрате выщелачивания ($t = 85 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

Соотношение Т:Ж	Содержание элементов, г/л			
	Pb	Ni	Cu	Fe
1:2	0,010	76,4	4,1	4,3
1:3	0,010	53,6	2,9	–
1:5	0,010	33,2	1,6	1,51
1:7.5	0,011	18,1	0,9	0,88

Максимальная концентрация никеля в фильтрате водного выщелачивания, проведенного при оптимальных условиях, получена для пылей третьего поля. Кроме того, данный раствор характеризуется повышенным содержанием теллура и наличием в нем рутения.

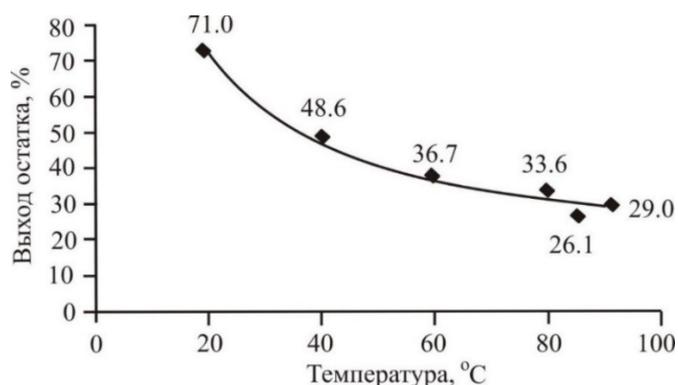


Рис. 13. Влияние температуры водного выщелачивания пыли на выход остатка

Дополнительно исследована возможность вовлечения в переработку газоходной пыли, при этом получены результаты, близкие к результатам переработки пылей третьих полей (табл. 18, 19). Концентрирование свинца, селена и серебра в большей степени происходит при выщелачивании пыли третьего поля, что связано с максимальным сокращением массы остатка.

Таблица 18

Содержание элементов в растворах водного выщелачивания пылей КС (Т:Ж = 1:2, $t = 80 \pm 1$ °C, $\tau = 2$ ч)

Растворы водного выщелачивания	Содержание в растворе							
	Ni	Cu	Fe	Pb	Zn	Se	Te	Ru
	г/л			мг/л				
I поле	23,6	0,003	10,6	15	6,0	1,0	35	–
I поле	50,0	4,3	1,4	12	0,4	40	820	–
III поле	71,0	5,5	8,8	19	1,2	200	1230	2,8
Вход газохода	88,2	4,1	3,6	18	0,3	30	40	–
Выход газохода	91,7	5,7	3,3	18	0,4	50	70	–

Таким образом, исследования показали, что наиболее эффективным коллектором свинца являются пыли третьего поля, масса которых снижается почти в 5 раз, в связи с чем для обеспечения рентабельности работы промышленной установки при промышленных испытаниях использовали только данный вид пылей. Рациональность данного подхода подтверждена проведенными предварительными расчетами (табл. 20).

Таблица 19

Содержание элементов в остатках водного выщелачивания пылей КС (Т:Ж = 1:2, $t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 2$ ч)

Остатки водного выщелачивания	Содержание, %							Сокращение массы, %
	Ni	Cu	Fe	Pb	Ag	Se	Te	
I поле	64	3,6	3,7	0,41	0,13	0,15	0,34	40
II поле	68	3,4	2,3	1,10	0,33	0,18	1,00	38
III поле	56	2,4	2,0	1,70	0,48	11,4	<0,05	78
Вход газохода	68	3,1	2,8	0,49	0,16	0,60	0,41	50
Выход газохода	69	3,1	2,9	0,70	0,22	0,77	0,63	57

Таблица 20

Влияние вида пыли на эффективность вывода свинца из никелевого производства

Вид пыли/ остатка	Содержание никеля, г/л	Извлечение никеля в раствор, %	Количество остатка/пыли, кг/т		Количество свинца, выводимое с 1 т Ni, кг
			Ni	Pb	
I поле	45,2	10,4	640	4,1	6,4
II поле	50,8	19,7	680	11,0	16,2
III поле	26,5	53,6	560	17,0	30,4
Вход газохода	50,9	34,6	680	4,9	7,2
Выход газохода	48,0	38,1	690	7,0	10,1

С применением минераграфического и рентгенофазового анализов установлено, что остатки водного выщелачивания пылей третьих полей электрофильтров представлены мелкодисперсными частицами (средний размер 0,0015 мм), а основной фазой является закись никеля. Обнаружены также элементарный селен, частицы исходного никелевого концентрата в виде хизлевудита (Ni_3S_2) и силикаты (рис. 14). Отдельные свинец- и серебросодержащие соединения не обнаружены, что объясняется их незначительной концентрацией.

С учетом литературных данных и проведенных ранее исследований по извлечению свинца из пылей для переработки остатков водного выщелачивания пылей третьих полей опробованы различные виды хлоридных растворов, в том числе с дополнительным подкислением.

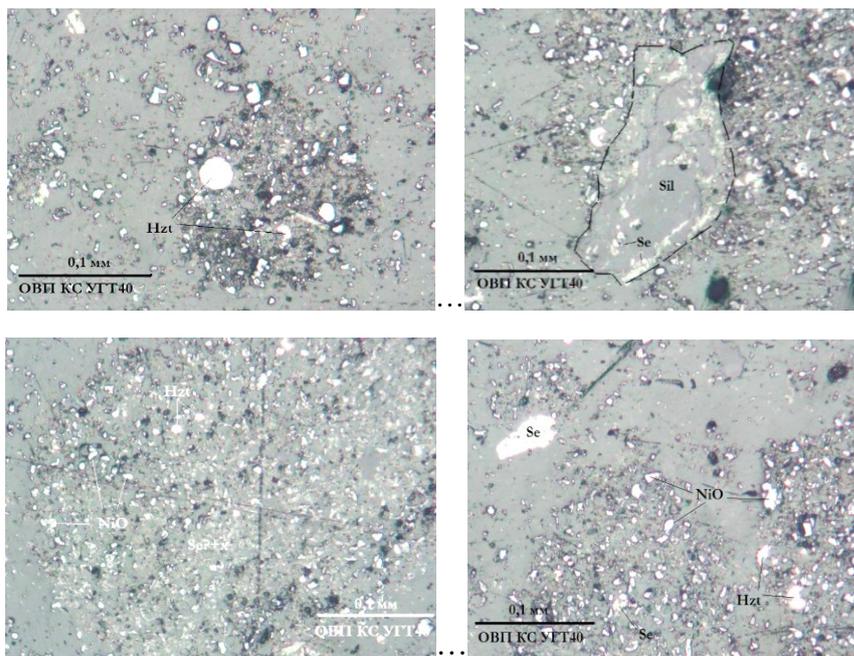


Рис. 14. Морфология частиц минеральных фаз в остатках выщелачивания пыли КС III поля (Hzt — хизлевудит)

В лабораторных экспериментах остатки водного выщелачивания, содержащие, мас. %: Ni — 59,3; Cu — 2,50; Co — 2,05; Fe — 2,4; Se — 8,1; Pb — 0,98; Ag — 0,36, обрабатывали хлоридными растворами в течение 1 часа, при температуре $t = 80 \pm 1$ °C и соотношении Т:Ж = 1:3.

В случае использования солянокислого раствора хлорида натрия необходимая концентрация Cl^- составила не менее 90 г/л, при этом наблюдался переход в раствор некоторого количества серебра (табл. 21).

Таблица 21

Влияние концентрации хлор-иона на извлечение свинца и серебра в раствор

Концентрация Cl^- , г/л	Извлечение в раствор, %	
	Pb	Ag
60	75	1,5
90	93	4,4
120	94	17,0
150	91	8,0
180	93	15,2

Установлено, что повышение кислотности пульпы хлоридного выщелачивания не оказывает влияния на извлечение свинца, при этом существенно увеличивается переход в раствор серебра и меди (табл. 22, № оп. 1–7).

Таблица 22

Влияние природы реагента выщелачивания на содержание элементов в растворе, концентрация ($\text{Cl}^- = 180 \text{ г/л}$)

Номер опыта	Реагент выщелачивания	Содержание в фильтрате, г/л			
		Pb	Ni	Cu	Ag
1	NaCl	0,83	0,08	0,01	0,050
2	NaCl	0,89	0,10	0,01	0,048
3	NaCl + HCl (1:20)	0,84	6,10	0,23	0,340
4	NaCl + HCl (1:40)	0,98	7,12	0,24	0,451
5	NaCl + H ₂ SO ₄ (1:20)	0,79	5,63	0,24	0,366
6	NaCl + H ₂ SO ₄ (1:40)	0,77	4,07	0,17	0,312
7	NaCl + H ₂ SO ₄ (1:20) + Na ₂ S	0,27	3,16	0,49	0,003
8	NaCl	0,20	0,10	0,02	0,005
9	NaCl + HCl (1:20)	0,99	5,3	0,22	0,460

Примечание. Опыты 8, 9 — остаток после предварительного извлечения селена.

Введение в качестве восстановителя сульфида натрия позволило сконцентрировать серебро в остатке, однако снизило извлечение в раствор целевого элемента — свинца (№ оп. 7), поэтому такой прием не может быть рекомендован. Показано также, что предварительное отделение селена из остатка водного выщелачивания отрицательно сказывается на последующем извлечении серебра водным раствором хлорида натрия и практически не влияет при подкислении хлоридного раствора (№ оп. 8, 9).

Таким образом, выщелачивание водным раствором хлорида натрия способствует концентрированию серебра в остатке, а подкисление реакционной смеси — повышению степени извлечения этого элемента в раствор, что в дальнейшем позволит получить при осаждении серебросодержащий свинцовистый кек.

Дополнительно установлено, что введение хлорида кальция в пульпу с целью повышения концентрации хлорид-ионов не оказывает влияния на степень извлечения свинца и способствует получению сильно загрязненного кальцием осадка на следующей операции осаждения свинцовистого кека.

Показана принципиальная возможность использования в качестве реагента выщелачивания хлоридного никелевого рафината кобальтового производства (C_{Ni} — 160 г/л, C_{Pb} — 0,45 г/л), представляющего интерес с точки зрения совместной переработки свинецсодержащих промпродуктов. При выщелачивании достигнута концентрация свинца в растворе, сравнимая с применением реактивной соли хлорида никеля, которую можно повысить при обратном использовании реагента (табл. 23). Как видно из таблицы, присутствие сульфат-ионов в производственном растворе при содержании порядка 35–40 г/л не препятствует растворению сульфата свинца. Извлечение свинца во всех случаях применения хлоридных никелевых растворов составило более 90 %.

Таблица 23

Влияние природы хлоридных никелевых растворов на концентрацию свинца в фильтрате выщелачивания

Вид раствора и условия выщелачивания	C_{Pb} , г/л
Никелевый рафинат, Т:Ж = 1:3	3,7
Оборотный никелевый рафинат, Т:Ж = 1:3	5,9
Раствор $NiCl_2$, C_{Ni} = 160 г/л, Т:Ж = 1:3	3,3
Раствор $NiCl_2$, C_{Ni} = 160 г/л, Т:Ж = 1:2	4,5

Согласно результатам рентгенофазового анализа остатков хлоридного выщелачивания, основной фазой в них являются оксид никеля (II), обнаружен также селен в форме элементарного. Учитывая, что выход остатка хлоридного выщелачивания составляет не более 5 % от массы исходной пыли, он может быть направлен в один из пирометаллургических процессов технологии или переработан дополнительно с целью извлечения селена с другими селенсодержащими продуктами (глава 2).

Выделение свинца из хлоридного раствора может быть обеспечено различными методами: электролизом растворов с растворимыми или нерастворимыми анодами, цементацией, гидролитическим осаждением, а также сорбционными и экстракционными методами [187–191]. Однако, учитывая необходимость минимизации дополнительных капитальных вложений, для извлечения свинца использовали его способность образовывать

при определенных условиях малорастворимый сульфат свинца. Осаждение свинца в виде сульфата проводили путем разбавления фильтрата выщелачивания сульфатсодержащим раствором, в качестве которого может быть использован один из некондиционных производственных растворов. При одновременном снижении концентрации хлорид-иона и увеличении концентрации сульфат-иона в растворе равновесие реакции



смещается влево. Сульфат свинца, имея произведение растворимости $1,6 \cdot 10^{-8}$, нерастворим в разбавленных хлоридных растворах и практически полностью выпадает в осадок. Согласно работам [175–177], при наличии в растворе серебра этот элемент также может осаждаться в свинцовистый кек.

Эксперименты показали принципиальную возможность применения в качестве сульфатсодержащего реагента раствора водного выщелачивания исходной пыли, что позволяет наиболее рационально использовать образующиеся при переработке пылей некондиционные растворы (табл. 24).

Таблица 24

Осаждение свинца и серебра путем разбавления растворов при соотношении объемов 1:5, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$

Условия осаждения	C_{Pb} в маточном растворе, мг/л	Извлечение Pb, %	C_{Ag} в маточном растворе, мг/л	Извлечение Ag, %
Раствор водного выщелачивания $C_{\text{исх Pb}} — 5,0 \text{ г/л}$ $C_{\text{исх Ag}} — 0,125 \text{ г/л}$	40	96	5	80
Раствор H_2SO_4 (150 г/л) $C_{\text{исх Pb}} — 5,0 \text{ г/л}$ $C_{\text{исх Ag}} — 0,125 \text{ г/л}$	48	95	5	80
Промывная кислота $C_{\text{исх Pb}} — 5,6 \text{ г/л}$ $C_{\text{исх Ag}} — 0,56 \text{ г/л}$	100	92	1	98

Исследовано влияние условий хлоридного выщелачивания свинца на последующее осаждение свинцовистого кека, где применялся в качестве сульфатсодержащего реагента осаждения раствор от водного выщелачивания пылей. Объединенный фильтрат водного выщелачивания содержал, г/л: Ni — 53,0; Cu — 3,89; Pb — 0,010; Ag — <0,001. Соотношение объемов фильтратов хлоридного и водного выщелачивания 1:4, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$.

Установлено, что дополнительное введение кислоты на стадии хлоридного выщелачивания не сказывается на полноте осаждения свинца из раствора, в отличие от повышенной концентрации хлорид-иона. Однако степень извлечения свинца из раствора во всех экспериментах оказалась недостаточно высокой, что в данном случае обусловлено недостатком сульфат-ионов при заданных условиях эксперимента (составом раствора водного выщелачивания, использованного в данной серии) (табл. 25).

Применение насыщенного по сульфат-ионам оборотного раствора фильтрата водного выщелачивания (рис. 15, табл. 26), содержащего 4,75 г/л свинца, позволило существенно повысить степень извлечения этого элемента.

Таблица 25

Влияние природы реагента хлоридного выщелачивания
на полноту осаждения свинца

Реагент выщелачивания	C _{исх} , г/л		C _{кон} , г/л		Извлечение Pb, %
	Pb	Ag	Pb	Ag	
NaCl (CCl = 180 г/л)	0,72	0,062	0,067	0,006	53,5
NaCl (CCl = 180 г/л)	0,77	0,043	0,086	0,007	54,1
NaCl (CCl = 210 г/л)	0,77	0,015	0,110	0,004	28,6
NaCl+ HCl (1:20)	0,75	0,34	0,080	0,007	53,3
NaCl +H ₂ SO ₄ (1:40)	0,71	0,32	0,066	0,006	53,5
NaCl + HCl (1:40)	0,76	0,33	0,073	0,007	52,0

Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании насыщенных по свинцу и сульфат-иону растворов хлоридного и водного выщелачивания соответственно, степень извлечения более 94 % достигается при соотношении 1:4 и выше.

Для предотвращения загрязнения сульфатного кека примесями, которые содержатся в фильтрате водного выщелачивания (As, Fe, Te, благородные металлы), дополнительно исследовали возможность замены фильтрата водного выщелачивания на чистый раствор сульфата натрия (табл. 27). Следует отметить, что соль сульфата натрия производится на предприятии [192], что исключает затраты на ее закупку.

Таблица 26

Влияние соотношения объемов фильтратов хлоридного и водного выщелачивания на извлечение свинца в осадок

Номер опыта	Соотношение фильтратов хлоридного и водного выщелачивания	Остаточное содержание Рb, г/л	Извлечение Рb в осадок, %
1	1:1	2,03	14,5
2	1:2	0,39	75,4
3	1:3	0,12	89,9
4	1:4	0,06	94,7
5	1:5	0,06	94,7
6	1:6	0,05	95,6

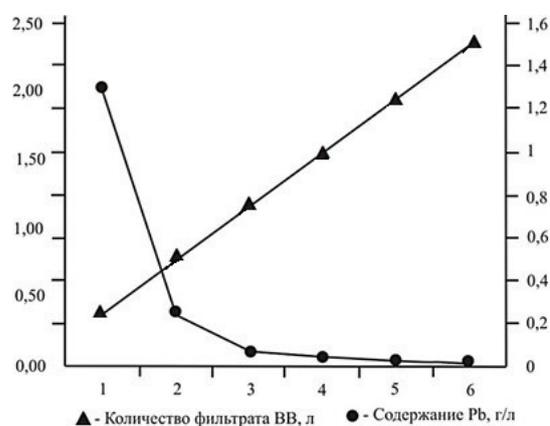


Рис. 15. Влияние количества фильтрата водного выщелачивания на остаточное содержание свинца в растворе

Таблица 27

Применение раствора Na_2SO_4 для осаждения свинцовистого кека (соотношение объемов раствора хлоридного выщелачивания и сульфатного раствора 1:4, $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

Сульфатный раствор	Остаточное содержание элементов в растворе, г/л	
	Ag	Pb
Na_2SO_4 реакционный, 50 г/л	0,006	0,035
Na_2SO_4 реакционный, 25 г/л	0,006	0,061
Сульфат натрия Кольской ГМК, 50 г/л	0,008	0,065
Сульфат натрия Кольской ГМК, 25 г/л	0,008	0,060

Остаточное содержание свинца сопоставимо с содержанием его в фильтрате осаждения при использовании фильтрата водного выщелачивания, поэтому раствор сульфата натрия может быть рекомендован к использованию в качестве сульфатсодержащего реагента для осаждения свинца. Кроме того, сульфат натрия может быть введен в качестве добавки для восполнения дефицита сульфат-ионов на операции осаждения при использовании фильтрата водного выщелачивания.

Для реализации на производстве предложена технологическая схема (рис. 16), состоящая из основных последовательных операций.

1. Водное выщелачивание пыли с переводом в раствор водорастворимых форм цветных металлов. Фильтрат водного выщелачивания, представляющий собой преимущественно раствор сульфата никеля, используется на операции осаждения свинца. Остаток водного выщелачивания после промывки и фильтрования поступает на передел извлечения свинца.

2. Выщелачивание остатка водного выщелачивания раствором хлорида натрия. После фильтрования обессвинцованный кек поступает на операцию обжига совместно с никелевым концентратом в рафинировочный цех. Фильтрат выщелачивания, содержащий 3–5 г/л Pb, поступает на операцию осаждения свинца.

3. Осаждение свинца в виде сульфата осуществляется путем разбавления фильтрата выщелачивания сульфатсодержащим раствором, в качестве которого используется раствор водного выщелачивания исходной пыли, а в случае недостаточных объемов — раствор реакционного сульфата натрия или промывная серная кислота мокрой очистки газов.

В 2017–2018 гг. разработан технологический регламент, пусковая инструкция [193] и на комбинате «Североникель» введена в эксплуатацию промышленная установка по переработке обжиговых никелевых пылей (рис. 17). В результате промышленных испытаний отработаны оптимальные параметры процессов, уточнены количественные и качественные показатели [194]. Рекомендовано обратное использование фильтрата водного выщелачивания до достижения необходимой концентрации сульфат-ионов. Подтверждена возможность достижения концентрации свинца в фильтрате хлоридного выщелачивания до 5 г/л при содержании хлорид-иона в пульпе выщелачивания 180–210 г/л.

Установлено, что для осаждения из раствора сульфата свинца наиболее предпочтительно использование растворов сульфата никеля, полученных в ходе водного выщелачивания, так как это обеспечивает

оптимальные значения остаточного содержания свинца в растворе и решает проблему оборотных растворов с одновременным увеличением сквозного извлечения никеля по металлургическому переделу (табл. 28).

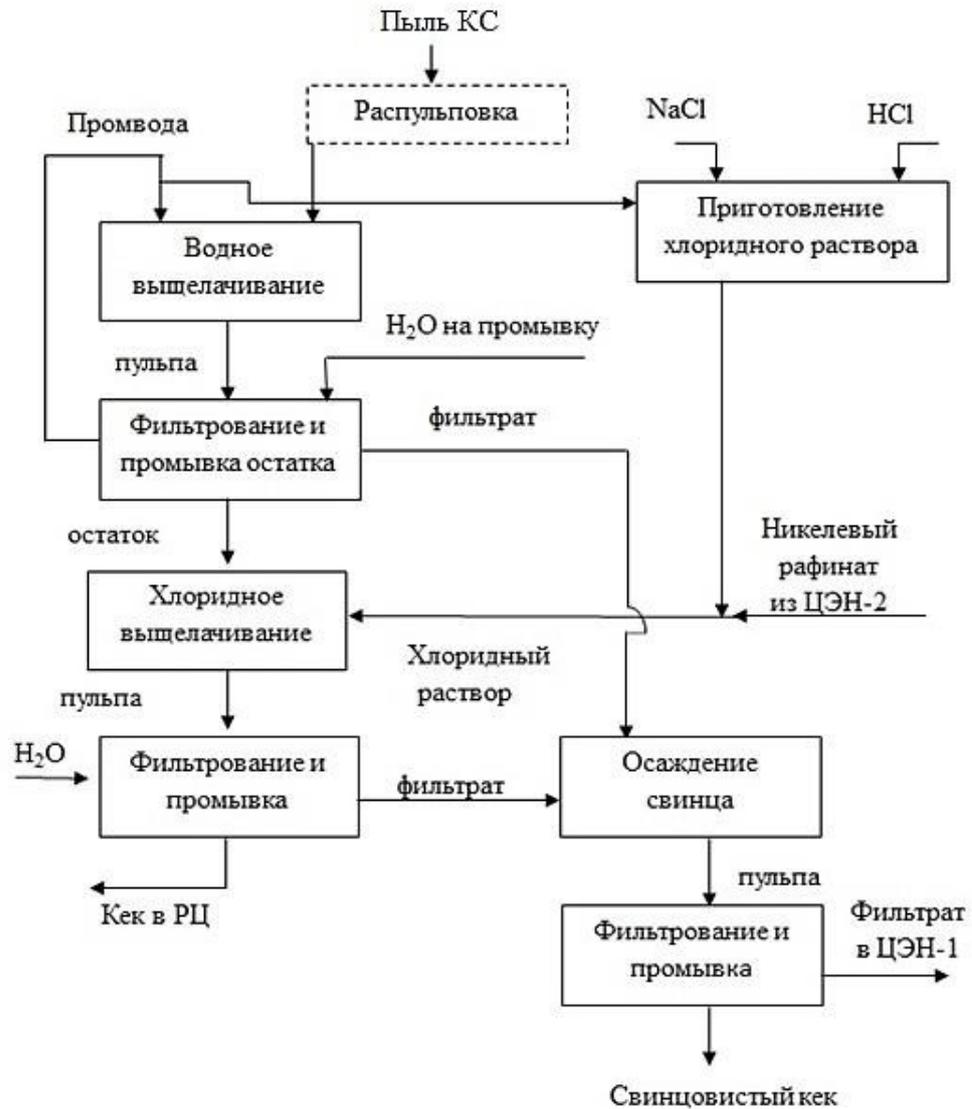


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема переработки пылей от обжига никелевого концентрата в печах КС

Использование чистой серной кислоты оказалось менее эффективным, очевидно, из-за возможности образования при избытке кислоты более растворимой кислой соли сульфата свинца — $Pb(HSO_4)_2$. Оптимизация процесса позволила рекомендовать проведение осаждения

свинцовистого кека при соотношении растворов 1:4, что обеспечивает достаточно высокую степень извлечения свинца при экономии нарабатываемого на установке сульфатного раствора.



Рис. 17. Участок переработки пылей рафинировочного цеха

Таблица 28

Осаждение свинца из хлоридного раствора на промышленной установке

	Продукт	Объем/вес, л/г	Содержание Pb, г/л, %
1	Фильтрат хлоридного выщелачивания	1,428	1,46
	Фильтрат водного выщелачивания	8,572	0,0108
	Получено		
	кек осаждения свинца	2,8	59,2
	фильтрат осаждения свинца	10,0	0,063
2	Фильтрат хлоридного выщелачивания	1,4	2,2
	Серная кислота (товарная)	0,54	—
	Вода	8,4	—
	Получено		
	кек осаждения свинца	2,05	66,3
	фильтрат осаждения свинца	10,34	0,13

Продукт		Объем/вес, л/г	Содержание Pb, г/л, %
3	Фильтрат хлоридного выщелачивания	1,43	2,03
	Фильтрат водного выщелачивания	2,85	0,0105
	Промывная кислота	5,72	–
	Получено:		
	кек осаждения свинца	3,1	61,6
	фильтрат осаждения свинца	10,0	0,0975
4	Фильтрат хлоридного выщелачивания	0,55	2,03
	Промывная кислота	3,3	–
	Получено:		
	кек осаждения свинца	0,78	60,7
	фильтрат осаждения свинца	3,85	0,18

В ходе испытаний на установке наработаны сульфатные кеки, содержащие до 66,5 мас. % свинца (табл. 29).

Таблица 29

Содержание элементов в кеках,
наработанных на промышленной установке

№ п/п	Содержание, мас. %			
	Pb	Ni	Cu	Ag
1	39,69	6,16	0,33	8,33
2	29,88	1,42	0,11	5,88
3	50,57	0,98	0,06	7,77
4	51,86	0,61	0,05	9,43
5	44,39	2,98	0,18	7,28
6	53,04	3,60	0,20	6,44
7	45,40	0,68	0,08	4,05
8	66,50	0,33	0,03	3,05

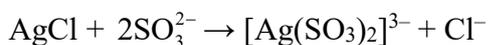
Основной фазой в них, согласно данным рентгенофазового анализа, является сульфат свинца, содержится также незначительное количество закиси никеля, в некоторых пробах обнаружены соединения серебра.

Наличие закиси никеля можно объяснить проскоком части остатка выщелачивания исходной пыли в фильтрат в начальный период фильтрования, что может быть устранено путем подбора соответствующей фильтровальной ткани и перефильтрацией раствора через слой осадка.

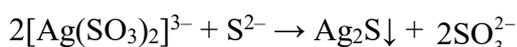
На введенной в эксплуатацию промышленной установке достигнуты высокие показатели по извлечению свинца из хлоридных растворов — до 95,6 %, при этом его остаточное содержание в растворе не превышало 0,06–0,1 г/л, что позволяет направлять маточный раствор на переработку в цех электролиза никеля. Оценочные расчеты показали, что при стабильной работе участка по обесвинцеванию пылей возможно извлечение в кеки не менее 9 т свинца в год, что позволит снизить циркуляционную нагрузку по свинцу в технологической цепочке предприятия, повысить качество катодного никеля в АО «Кольская ГМК» и комплексность использования сырья, а также расширить номенклатуру реализуемых товаров АО «Кольская ГМК». Как показано выше, при переработке пыли по предложенной схеме серебро в количествах, зависящих от условий проведения процесса хлоридного выщелачивания, переходит в свинцовистый кеки (табл. 29). Следует отметить, что подбор соответствующих параметров хлоридного выщелачивания позволяет минимизировать переход этого элемента в хлоридный раствор, который направляется на осаждение.

Для извлечения серебра из свинцовистого кеки применяли способ его сульфитного выщелачивания, разработанный ранее [184].

Особенностью серебра является то, что этот элемент, в отличие от свинца, способен образовывать устойчивые сульфитные комплексы в растворе сульфита натрия. В результате обработки кеки серебро переходит в раствор по реакции:



Из полученного раствора серебро в виде Ag_2S осаждали раствором сульфида натрия:



В результате оптимизации условий выщелачивания предложены следующие технологические параметры $C\text{SO}_3^{2-} = 125 \pm 5$ г/л, Т:Ж = 1:20, $t = 20$ °С, продолжительность выщелачивания 1 ч. При сульфитном выщелачивании серебра из кеков, наработанных на промышленной установке, максимальная степень извлечения серебра в раствор достигла 93,7 %, что подтверждает эффективность применения данного реагента. Осаждение серебра проводили при температуре 20 ± 1 °С в течение 1 ч. Оптимальное количество Na_2S для проведения одного цикла осаждения составило порядка 10 кг/м³ серебросодержащего фильтрата. Средняя степень извлечения серебра в осадок составила 98–99 % при содержании

серебра в полученном продукте на уровне 85–87 мас. %. Свинцовистый кек после извлечения серебра может быть направлен на реализацию. Схема извлечения серебра, намеченная к реализации на комбинате «Североникель», согласно разработанному регламенту, представлена на рис. 18.

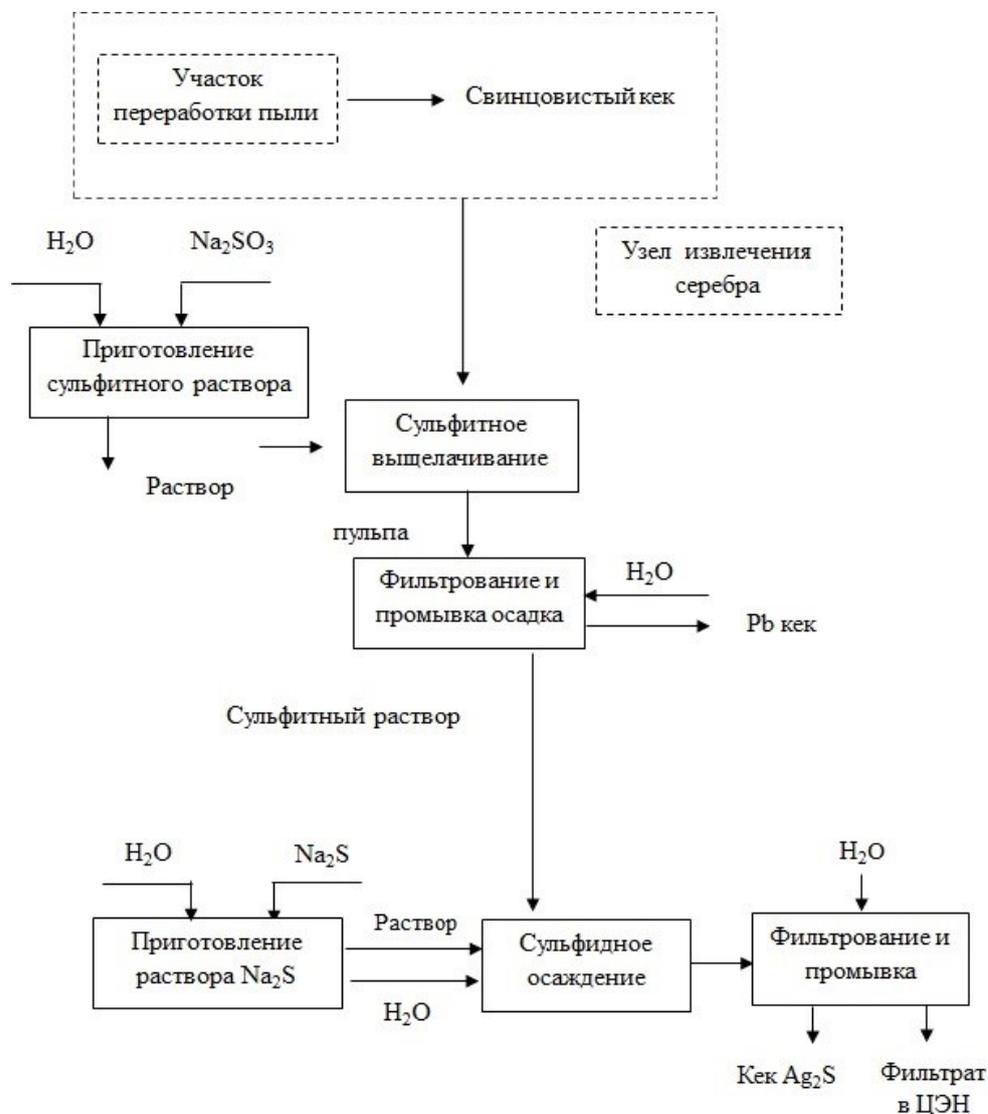


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема узла извлечения серебра из остатка хлоридного выщелачивания пылей

Изучение распределения микропримесей при переработке пылей по предложенной технологии с использованием метода масс-спектропии показало, что рассеивание и перераспределение благородных металлов и халькогенов происходит практически на всех операциях. Так, в фильтратах

водного выщелачивания пылей, полученных на промышленной установке, обнаружено достаточно высокое содержание теллура (табл. 30), а также в среднем, мг/л: Au — 0,99; Ag — 0,06; Ru — 2,87; Rh — 0,15; Os — 0,81; r — 1,89; Pt — 0,02; Pd — 0,005.

Для определения присутствия халькогенов и благородных металлов в остатке водного выщелачивания было проведено последовательное разложение проб в жестких условиях, включающее предварительное отделение селена сульфитным выщелачиванием ($CSO_3^{2-} = 127$ г/л, $t = 90 \pm 2$ °С, $\tau = 1$ ч) и обработку 25 %-м раствором HCl при температуре 98 ± 2 °С в течение 2 и 5 часов. Помимо селенсодержащей фазы, составляющей 5–6 мас. % от массы остатка, установлено наличие в остатках теллура и благородных металлов (табл. 31).

Таблица 30

Содержание элементов в растворах от выщелачивания пылей, наработанных на промышленной установке

Содержание, г/л						
Ni	Fe	Cu	Pb	Ag	Te	Se
53,0-86,3	3,6-4,5	3,8-4,7	0,01-0,05	≤0,001	0,13-0,88	0,06-0,08

Таблица 31

Содержание микропримесей в остатках обработки раствором HCl

$\tau_{\text{общ}}$, час	Содержание э, г/т									
	Se	Te	Rh	Ru	Ir	Os	Pt	Pd	Au	Ag
2	<0,01	572	4,285	7,45	2,52	13,1	1,45	9,0	0,135	2030
5	6,2	537	4,035	7,75	2,47	13,9	2,00	11,35	0,350	1964

В результате проведения технологических операций хлоридного выщелачивания и осаждения с использованием фильтрата водного выщелачивания благородные металлы частично соосаждались на свинцовистом кеке (табл. 32).

Содержание халькогенов в свинцовистом кеке составило, мас. %: Te — 3,8–5,0; Se — 0,2–1,0. На операции сульфитного выщелачивания с целью извлечения серебра 85–93 % теллура концентрируется в свинецсодержащем остатке при повышении его содержания в конечном продукте до 12 %, что согласуется с данными об инертности теллура по отношению к сульфитному раствору [195]. Кроме того, в остатках

сульфитного выщелачивания найдено 0,13–0,15 мас. % палладия и следы некоторых других благородных металлов. Таким образом, значительная часть микропримесей халькогенов и благородных металлов рассеивается по промежуточным продуктам.

Таблица 32

Содержание благородных металлов в пробах свинцовистого кека, наработанных на промышленной установке

№ п/п	Содержание, г/т					
	Pd	Pt	Au	Rh	Ru	Ir
1	35,6	7,4	1,5	2,7	8,0	6,2
2	15,2	3,3	1,0	0,6	1,6	2,1
3	74,0	15,2	2,8	1,5	8,7	10,1
4	24,1	4,6	1,4	1,3	9,2	7,2
5	12,4	2,1	1,2	0,2	6,8	12,2

На основании сведений о перспективности применения ионитов компании Purolire Limited для извлечения редких элементов и благородных металлов из производственных растворов [196–199] проведены исследования по сорбционной очистке фильтратов выщелачивания перед подачей их на операцию осаждения. Показана принципиальная возможность предварительного извлечения благородных металлов и теллура из раствора, что частично предотвратит безвозвратные потери этих элементов [200].

Выполнены эксперименты по переработке остатка выщелачивания с получением технического селена и концентрата благородных металлов. Для извлечения селена объединенную пробу остатков обрабатывали раствором сульфита натрия ($CSO_3^{2-} = 127$ г/л) при температуре 90 ± 2 °С в течение 1 ч, после чего твердую фазу отфильтровывали, а в фильтрат дополнительно вводили хлороводородную кислоту до концентрации Cl^- 25 г/л. По мере охлаждения реакционной смеси селен выделялся в твердую фазу, образуя красновато-бурый осадок. Селеновый осадок после коагуляции отделяли фильтрованием сушили и взвешивали. Количество полученного осадка было эквивалентно процентному содержанию селена в остатке выщелачивания 3,9 мас. %, содержание селена в продукте составило более 90 мас. %. Показано, что концентрирование благородных металлов на никельсодержащей фазе можно обеспечить путем вскрытия «обесселенного» остатка водного

или хлоридного выщелачивания 25 %-м раствором HCl при температуре 98 ± 2 °C в течение 5 ч в присутствии никелевого порошка в качестве восстановителя.

Таким образом, в предложенной технологии пылей от обжига никелевого концентрата целесообразно проведение, как минимум, дополнительной переработки фильтрата водного выщелачивания и остатка хлоридного выщелачивания. Организация извлечения микропримесей из раствора водного выщелачивания, извлечения селена из остатка хлоридного выщелачивания и переработка «обесселенного» остатка с получением концентрата благородных металлов предотвратит рассеивание халькогенов и благородных металлов и их безвозвратные потери.

1.2.3. Переработка пылей медного производства комбината «Североникель»

Катодная медь на комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» в настоящее время производится по двум технологиям: основная часть путем электролиза растворимых анодов, полученных в результате пирометаллургического рафинирования сульфидного медного концентрата (отражательная плавка, конвертирование медных штейнов, плавка на аноды) и порядка 20 % меди по схеме электроэкстракция из растворов сернокислотного растворения огарка от обжига концентрата в печах «кипящего слоя» (SW–EW-технология) [27]. Схема образования некондиционных продуктов очистки газов медного производства комбината «Североникель» (металлургический цех) представлена на рис. 19.

При переработке медного концентрата по классической пирометаллургической технологии наиболее грубая пыль отражательной плавки медного концентрата (ОП) и конвертирования медных штейнов (КВК) осаждается в охладителе газов (ОГ) и пылеуловителе встречных закрученных потоков печей ОП и КВК соответственно и возвращается в процесс, не вызывая существенных негативных последствий. Дальнейшая очистка газов ОП происходит в электрофильтре № 1, в результате чего образуется порядка 15 % от суммарного количества пылей МЦ, затем очищенный газ выбрасывается в атмосферу. Приблизительно 5 % от суммарного количества пылей осаждается в электрофильтре № 2 при очистке отходящих газов печи обжига медного концентрата (КС), головного процесса в схеме получения меди электроэкстракцией. Следует отметить, что пылеунос печей значительно больше, однако основное количество пылей улавливается в циклонах и возвращается на обжиг.

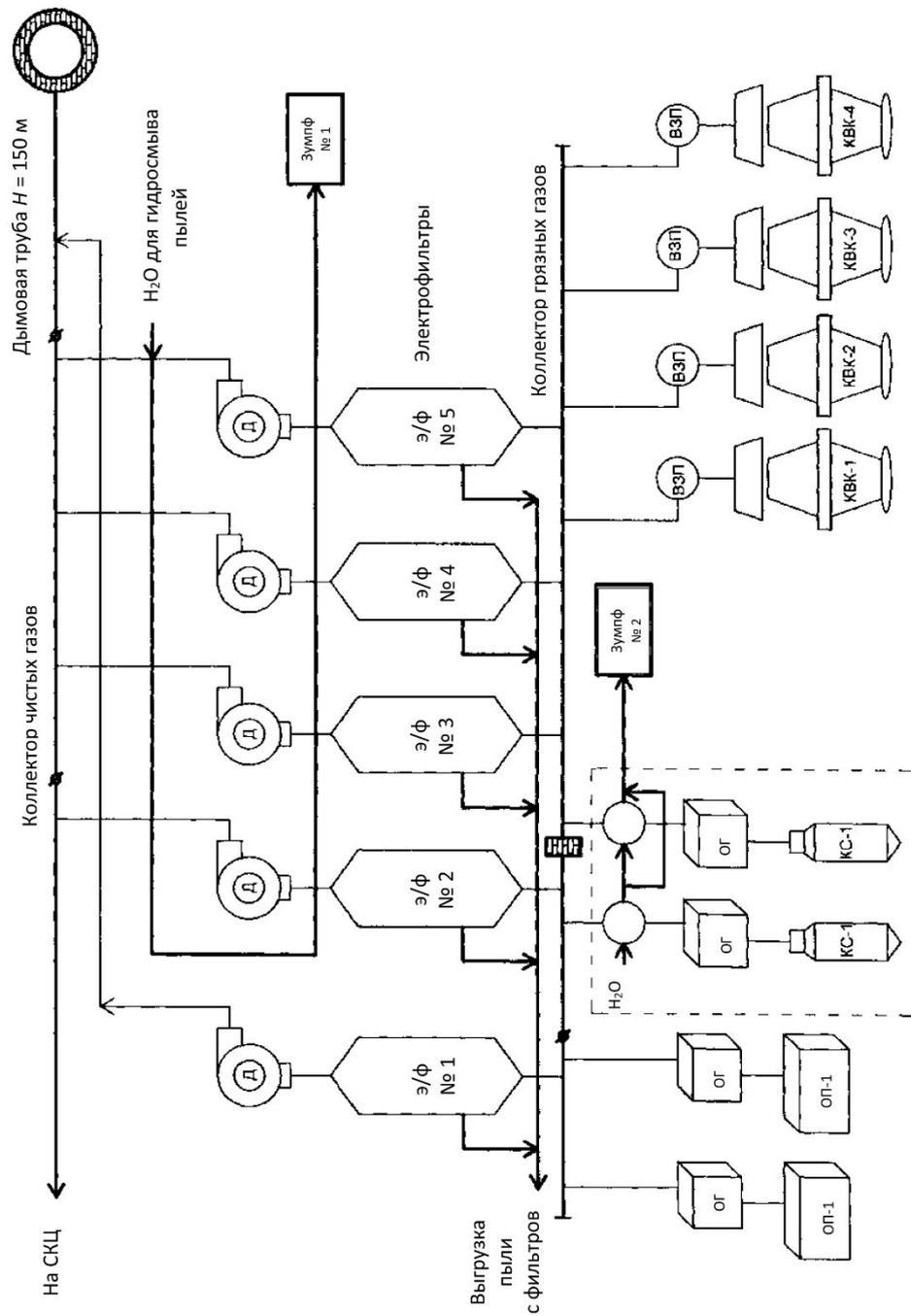


Рис. 19. Схема образования продуктов газоочистки медного производства

Наибольшее количество пылей основного производства — порядка 80 % от общего количества — осаждаются в электрофильтрах № 3, 4, 5 при очистке отходящих газов конвертирования медных штейнов (КВК). Мелкодисперсная пыль, не улавливаемая в электрофильтрах очистки газов печей КС и КВК, осаждаются в дымососах и газоходах после электрофильтров. Для очистки этого участка системы газоочистки предусмотрен гидросмыв пылей, в результате чего образуется кислая пульпа, которая перекачивается в зумпф № 1. Отходящие газы анодной плавки медного концентрата сбрасываются в атмосферу без очистки. Как показало опробование пылей электрофильтров, значительная часть меди в пылях плавки и конвертирования штейнов представлена в водорастворимой сульфатной форме, а ее содержание существенно превышает содержания других элементов (табл. 33).

Таблица 33

Содержание основных элементов в пылях медного производства

Вид пылей	Содержание, мас. %						
	Cu _{общ}	Cu _(в.р.)	Ni	Fe	Zn	Pb	Ag
ОП	44,0–52,3	11,0–21,4	2,8–3,0	3,0–4,0	0,01–0,02	0,03–0,09	0,013–0,017
КВК	21,1–31,7	18,6–24,6	0,4–0,7	1,5–4,5	0,33–0,50	0,41–0,58	0,009–0,012

Примечание: общ — общая, в. р. — водорастворимая.

Отмечено только незначительное снижение содержания меди и крупности частиц от первых полей электрофильтров к последним, что соотносится со снижением водорастворимой части меди. Пыль от обжига медного концентрата в печах КС, в отличие от тонких конвертерных пылей, еще более богата по меди и обычно содержит примерно 5 % сульфатов металлов. Однако по содержанию ряда примесей, таких как теллур, золото, селен и серебро, наблюдается существенное обогащение материала в пересчете на содержание меди (табл. 34).

Помимо типичных пылей печей КС, некоторые пробы пылей содержат порядка 50 % сульфатов металлов, что соответствует значительной убыли веса при водном выщелачивании. Наиболее тонкая пыль не осаждаются в электрофильтрах и в системе очистки газов, образуя газоходные пульпы. Содержание кислоты и основных элементов в пульпах газоочистки варьируется в широких пределах (табл. 35) и определяется спецификой их образования. В результате гидросмыва получается пульпа раствора сульфатов цветных металлов и пылевидной взвеси, в то время

как пульпа дымососов является сильнокислым раствором со значительным количеством твердой фазы, содержание селена в которой достигает 45 мас. %.

Таблица 34

Содержание меди и примесных элементов
в медном огарке и пыли КС, отобранной из пылевой камеры

Элемент	Содержание, мас, %		Степень обогащения, раз (с учетом содержания меди)
	в огарке	в пыли КС	
Cu	72,3	63,9	–
Ni	4,0	4,0	–
Fe	3,45	5,0	1,6
Co	0,20	0,2	–
Si	0,078	0,124	1,8
Zn	13,9	19,7	1,7
As	63,2	81,9	1,5
Se	23,3	66,9	3,2
Te	11,4	92,8	9,2
Sn	2,35	2,97	1,4
Sb	2,36	3,97	1,9
Bi	1,89	5,34	2,8
Pb	48,1	114,3	2,7
Ag	107,0	255,4	2,7
Au	0,39	1,28	3,7
Pd	10,2	11,1	1,2
Pt	0,91	1,15	1,4
Ru	0,35	0,39	1,3
Rh	0,79	1,3	1,6
Ir	0,016	0,036	2,5

В соответствии с химическим и фазовым составом промежуточных продуктов газоочистки медного производства решалась задача разработки адаптированной к основной технологии схемы переработки пылей с получением медьсодержащей продукции и с учетом возможности вовлечения в переработку образующихся в газоочистной системе металлургического цеха кислых пульп.

Таблица 35

Содержание серной кислоты и основных элементов в жидкой фазе
пульпы газоочистки медного производства

Вид пульпы	Содержание, г/л			
	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
Пульпа гидросмыва пылевых отложений	7,5–45,0	12,0–58,0	0,4–6,8	0,005–2,1
Пульпа конденсата газохода печей обжига	1250–1340	2,8–3,4	0,2–0,4	0,3–0,5

Ранее показана принципиальная возможность получения из конвертерных пылей комбината «Североникель» АО «Кольской ГМК» технического медного купороса, который может быть использован в технологии сульфидных медно-никелевых руд в качестве активатора флотации, при этом повышенное содержание примесных элементов (никеля и железа) не препятствует его применению при флотации [201]. Однако потребности в этом реагенте на предприятии невелики и могут быть покрыты производством реагента из некондиционных сернокислых растворов медного производства.

Вследствие высокого содержания водорастворимых соединений меди, никеля и железа в пылях КВК для их переработки применяли водное выщелачивание с целью получения насыщенного медьсодержащего раствора [202]. Состав пылей, отобранных для экспериментов из разных полей электрофильтров, представлен в табл. 36.

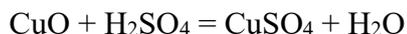
Таблица 36

Содержание элементов в конвертерных пылях,
отобранных по полям электрофильтра для проведения экспериментов

Место отбора пробы	Содержание, мас.%						
	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Ag	H ₂ SO ₄
Форкамера	31,70	0,70	1,50	0,50	0,58	0,015	14,0
I поле	26,10	0,60	2,10	0,41	0,46	0,013	13,4
II поле	25,20	0,52	2,70	0,40	0,57	0,017	17,3
III поле	21,80	0,40	4,50	0,33	0,52	0,013	15,0
IV поле	21,10	0,40	4,20	0,34	0,41	0,009	15,3

Целевым элементом для перевода в раствор является медь, однако совместно с ней в раствор переходят никель, цинк, железо и ряд других

элементов. По мере подкисления растворов степень извлечения меди в раствор заметно возрастает за счет реакции:



при этом возрастает и переход в раствор нежелательных примесей, например, железа.

Помимо обеспечения минимизации перехода примесей в раствор, при определении оптимальных условий выщелачивания учитывали отсутствие кристаллизации сульфата меди, что обеспечивается поддержанием соотношения твердой и жидкой фаз (1:3–4).

В результате водного выщелачивания было достигнуто глубокое извлечение меди в раствор, а выход нерастворимого остатка, в зависимости от вида пыли, составил от 1,4 до 2,1 % (табл. 37).

Полученные растворы, кроме представленных в табл. 37 элементов, содержали, г/л: Zn — 0,9–1,5; As — 0,015–0,026; Pb — 0,005–0,008; Ag — 0,003–0,005; Se — 0,0025–0,0028; Sb и Bi — менее 0,0005, а также 30–50 г/л H₂SO₄. Таким образом, по содержанию никеля и микропримесей состав растворов находится в допустимых пределах для переработки их методом электроэкстракции [156]. Однако наличие значительного количества железа (до 15 г/л) негативно влияет на технико-экономические показатели процесса (выход по току и расход электроэнергии), поэтому для отделения железа проводили осаждение меди в виде медного купороса с последующим растворением соли в сернокислом растворе.

Таблица 37

Водное выщелачивание конвертерных пылей ($t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

Вид пыли	Т:Ж	Содержание в фильтрате, г/л			Извлечение в раствор, %			Выход остатка, %
		Cu	Ni	Fe	Cu	Ni	Fe	
Форкамера	1:4	79,09	1,67	3,68	99,8	95,2	98,2	2,1
I поле	1:3	86,91	1,97	6,92	99,9	98,6	98,9	1,4
II поле	1:3	83,92	1,68	8,97	99,9	96,7	99,7	1,8
III поле	1:3	72,59	1,32	14,93	99,9	99,0	99,5	1,7
IV поле	1:3	70,26	1,31	13,97	99,9	98,4	99,8	1,9

С целью обеспечения эффективного отделения меди от сопутствующих элементов изучено влияние степени упаривания фильтратов на выход купороса и его качество. Установлено, что упаривание следует вести до плотности раствора не более 1,32 г/см³ ($t = 90 \pm 5$ °С) с последующим охлаждением до температуры 10–12 °С. Это позволяет получить

достаточно чистую соль, содержащую 23,0–24,5 % меди при ее выходе 0,26–0,30 кг/л раствора.

В ходе укрупненных лабораторных испытаний с использованием объединенной шихты пылей форкамеры и разных полей электрофильтров, получена партия медного купороса, содержащего, мас. %: Cu — 24,3; Ni — 0,005; Fe — 0,56; As — 0,005; Sn — 0,0002; Pb — 0,0006; Sb — 0,0001; Bi — < 0,0001. Несмотря на повышенное содержание железа в продукте, соотношение Cu:Fe в нем составляет 43,4, что примерно в 2–3 раза выше, чем в медном электролите, поступающем на получение катодной меди и в 8 раз выше, чем в исходном растворе. Очевидно, что такая соль вполне подходит для приготовления электролита процесса электроэкстракции меди, а также может быть использована для приготовления активатора флотации сульфидных медно-никелевых руд, подтвердившего высокую эффективность применения в реальном процессе (табл. 38).

Таблица 38

Сравнительные результаты по флотации
сульфидной медно-никелевой руды с использованием
чистого купороса и технического, полученного из пылей
медного производства Кольской ГМК

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, мас. %		Извлечение, %		Вид купороса
		Ni	Cu	Ni	Cu	
Концентрат межцикловой флотации	22,6	1,55	0,663	50,6	72,0	Чистый купорос производства «Уралэлектромедь»
Концентрат основной флотации	10,7	1,63	1,576	25,2	11,7	
Концентрат контрольной флотации	10,7	0,522	0,133	8,5	5,8	
Хвосты	56,0	0,194	0,039	15,7	10,5	
Исходная руда	100,0	0,692	0,208	100	100	
Концентрат межцикловой флотации	22,5	1,61	0,712	52,2	72,6	Технический купорос производства комбината «Североникель»

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, мас. %		Извлечение, %		Вид купороса
		Ni	Cu	Ni	Cu	
Концентрат основной флотации	8,2	1,8	0,601	21,5	11,2	Технический купорос производства комбината «Североникель»
Концентрат контрольной флотации	14,1	0,522	0,106	10,7	6,7	
Хвосты	55,2	0,186	0,038	15,0	9,5	
Исходная руда	100,0	0,686	0,221	100	100	

После отделения медного купороса фильтрат содержал, г/л: Cu — 44,4; Ni — 4,7; Fe — 24,3; Zn — 4,3; As — 0,06; Se — 0,019. В условиях действующего производства маточный раствор рекомендовано направлять на вторую стадию обезмеживания медных электролитов с получением меди регенерации, которая, однако, не является товарной продукцией и требует дополнительной переработки для получения кондиционного металла.

Альтернативным способом доизвлечения меди из маточных растворов может быть экстракция с использованием экстрагента Acorga M5640. Обычно экстракцию меди экстрагентами этой серии проводят из растворов от выщелачивания окисленных медных руд, содержащих 3–10 г/л Cu [203]. Исследования показали, что применение 30 %-го раствора экстрагента Acorga M5640 позволяет из раствора, содержащего 40 г/л меди, извлечь в органическую фазу более 95 % этого элемента.

Для повышения степени извлечения меди проводили дополнительную нейтрализацию растворов до pH 1–2. В укрупненных испытаниях на каскаде лабораторных экстракторов типа смеситель-отстойник при соотношении фаз О:В = 3:1 на стадиях экстракции и реэкстракции получен раствор, содержащий 50 г/л меди и всего 2,5 мг/л железа. Данный раствор пригоден как для производства катодной меди в процессе электроэкстракции, так и для получения особо чистого металла. Обезмеженные рафинаты могут быть использованы в медно-никелевом производстве после цинко- и железоочистки на действующих переделах.

Как показал химический анализ (табл. 39), остатки выщелачивания пылей КВК в значительной степени обогащены свинцом (до 33 %) и серебром (до 1 %) по отношению к исходным пылям, поэтому данный продукт требует специальной переработки.

Содержание элементов в остатках
выщелачивания конвертерных пылей

Вид пыли	Содержание, мас. %				
	Pb	Cu	Ni	Fe	Ag
Форкамера	25,1	3,32	1,42	1,23	0,72
I поле	32,5	2,10	1,11	1,43	0,99
II поле	31,4	1,70	0,20	0,44	0,98
III поле	30,7	1,15	0,23	1,29	0,76
IV поле	21,8	1,57	0,23	0,42	0,52

Нерастворимая фаза пыли КВК содержит незначительное количество свинца в виде сульфата (II), а никель и медь — в сульфидной форме, обнаружены также включения ковеллина, халькозина, борнита и оксидов меди. Некоторую часть материала составляют нерудные силикатные частицы (рис. 20).

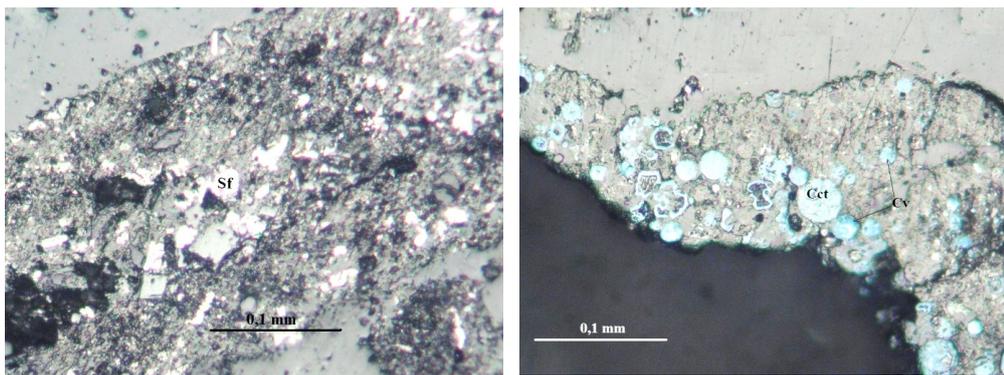


Рис. 20. Морфология частиц минеральных фаз в остатках выщелачивания пылей КВК: сульфидные фазы никеля и железа (Sf), ковеллин (Cv) и халькозин (Cct)

Для отделения серебра от свинцовистой сульфатной фазы может быть рекомендован флотационный способ, испытанный ранее на остатках выщелачивания медных пылей кислородно-факельной плавки [45]. В условиях комбината «Североникель» концентрирование серебра рационально было бы совместить с флотацией остатков выщелачивания медных огарков, которая позволяет извлечь в пенный продукт основную часть этого элемента [204].

Пыли отражательной плавки медного концентрата отличаются от пылей КВК повышенным содержанием меди, водорастворимая часть которой, однако, не превышает 20–40 % (табл. 32). При этом, как и в пылях КВК, содержание микропримесей в них незначительно и составляет, мас. %: Se — 0,02–0,05; As — 0,018–0,064; Ag — 0,013–0,017; Sn — 0,003–0,01. Очевидно, что данный вид пыли также может служить источником получения активатора флотации или электролита для электроэкстракции меди, пригодного для использования в процессе электроэкстракции меди в случае удаления избыточного количества железа и никеля [205].

В экспериментах использовали объединенную пробу пылей отражательной плавки, выгруженных из разных пролей электрофилтра, содержание элементов в которой составило, мас. %: Cu — 46,7; Ni — 3,1; Fe — 4,0; Zn — 0,016; Pb — 0,042.

Выщелачивание меди проводили при механическом перемешивании и соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж = 1:5), которое рассчитано исходя из условий исключения образования кристаллов сульфата меди при выщелачивании и фильтровании. Водная обработка пыли при температуре 80 °С в течение 1 часа позволила извлечь в раствор 32 % меди, в то время как при обработке растворами серной кислоты извлечение повысилось до 65 % (рис. 21).

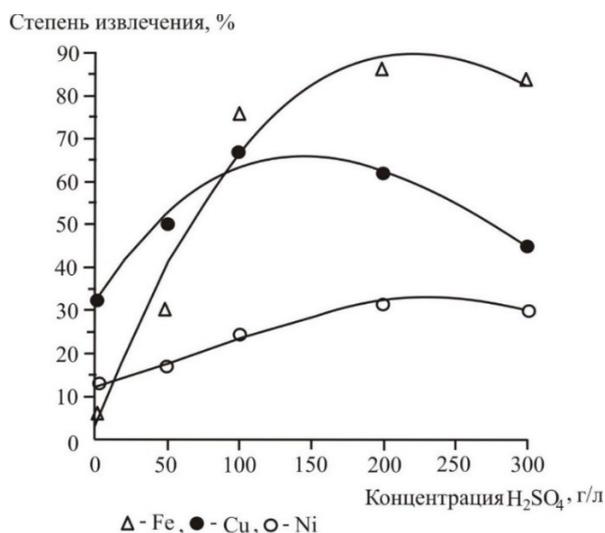


Рис. 21. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение элементов

Максимальная степень извлечения достигается при концентрации H_2SO_4 100–150 г/л, после чего содержание меди в растворе уменьшается в результате высаливания $CuSO_4$ из-за снижения растворимости сульфата

меди по мере повышения концентрации серной кислоты [206]. Аналогичные зависимости получены для никеля и железа, однако максимум извлечения этих металлов соответствует более высоким содержаниям H_2SO_4 , поэтому концентрация 100–150 г/л является оптимальной и с точки зрения обеспечения минимально возможного перехода этих примесей в раствор.

В качестве реагента выщелачивания в условиях комбината «Североникель» предложено использовать сернокислые пульпы, которые образуются в системе газоочистки медного производства. Для определения возможности применения газоходных пульп для выщелачивания пылей ОП проведены лабораторные исследования с получением нескольких опытных партий медного купороса. В экспериментах использовали фильтраты, полученные после разбавления газоходной пульпы и отделения твердофазной взвеси фильтрованием, содержащие, г/л: H_2SO_4 — 61,3; Cu — 19,0; Ni — 1,1; Fe — 0,64. Дополнительно с целью интенсификации процесса фильтрования испытан ряд органических полимерных флокулянтов серии FLORAM, предоставленных ООО «СНФ Балтреагент». Результаты показали перспективность применения катионообменных флокулянтов FLORAM TM FO 4700 и FLORAM TM FO 4440 в диапазоне концентрации H_2SO_4 в растворах 100–700 г/л.

Степень извлечения меди при выщелачивании усредненных проб пылей фильтратами пульп не превышала 50 %, а выход нерастворимого остатка составил 31–35 % (табл. 40).

Таблица 40

Выщелачивание пылей отражательной плавки
газоходными пульпами ($\tau = 1$ ч, $t = 80 \pm 1$ °С, Т:Ж = 1:5)

Номер опыта	Содержание в фильтрате, г/л				Извлечение в раствор, %			Выход твердой фазы, %
	Cu	Ni	Fe	H_2SO_4	Cu	Ni	Fe	
1	64,0	2,4	5,5	25,1	48,2	32,3	60,8	31,30
2	65,0	2,9	5,7	32,7	48,9	25,0	62,0	35,79
3	64,0	2,5	5,2	29,3	48,2	17,5	5,9	35,60

Увеличение продолжительности выщелачивания до 3 часов и температуры процесса до 100 °С не привело к повышению степени извлечения меди, и в соответствии с данными, представленными на рис. 21, определяющим параметром процесса выщелачивания является исходное содержание H_2SO_4 , которое можно при необходимости корректировать путем смешивания растворов различной кислотности.

Для эффективного выделения основного количества меди из фильтрата выщелачивания изучено влияние условий процесса кристаллизации на выход и качество медного купороса, что позволило получить несколько опытных партий соли, содержание основных элементов в которой составило, мас. %: Cu — 19,1–24,0; Ni — 0,15–0,46; Fe — 0,4–1,03. Повышение степени упаривания до плотности 1,4–1,5 г/см³ сопровождалось не только увеличением выхода купороса, но и ростом содержания в нем никеля и железа. В связи с этим в дальнейшем упаривали фильтрат не более чем в 1,75–2,0 раза до плотности раствора 1,36–1,38 г/см³, что обеспечивало оптимальное соотношение между выходом купороса (0,20–0,25 кг/л раствора) и его качеством (табл. 41).

Таблица 41

Содержание элементов в продуктах процесса кристаллизации (ППК) медного купороса при оптимальных условиях (1 — медный купорос, мас. %, 2 — маточный раствор, г/л)

ППК	Содержание элементов									
	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Sn	Se	Ag	As	H ₂ SO ₄
1	24,0	0,25	0,5	0,0015	<0,001	0,01	0,0003	0,0001	0,0003	3,0
2	23,6	32,0	5,0	2,0	0,004	0,02	<0,0002	<0,0002	0,19	212,0

Соотношение Cu:Fe превышает 40 единиц, поэтому растворение соли позволяет получать электролит, пригодный для производства высококачественной меди в процессе электроэкстракции при обеспечении высокого выхода металла по току. Наличие свободной серной кислоты в полученном купоросе способствует дополнительной экономии товарной серной кислоты.

Маточные растворы от кристаллизации медного купороса после соответствующей очистки от примесей могут быть направлены в действующие технологические процессы или переработаны вместе с растворами близкого солевого состава [207].

Анализ остатка сернокислотного выщелачивания показал, что он более чем на 60 % состоит из меди (табл. 42) — в основном в виде ее сульфидных соединений, что подтверждается данными исследования фазового состава. Так, труднорастворимая фаза пылей, помимо металлической меди, содержит ковеллин, халькозин, борнит. Наблюдаются также включения халькопиритового твердого раствора в виде самостоятельных фаз, которые в некоторых случаях обрамлены металлической медью или борнитом (рис. 22).

Таблица 42

Содержание элементов в остатках выщелачивания
пылей отражательной плавки

Номер опыта	Содержание, мас. %								
	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Sn	Se	Ag	As
1	61,0	6,93	2,60	0,004	0,13	0,006	0,50	0,047	0,016
2	64,0	11,4	4,7	<0,004	0,17	0,010	0,10	0,070	0,019
3	63,5	10,7	2,5	<0,004	0,21	0,007	0,52	0,056	0,014

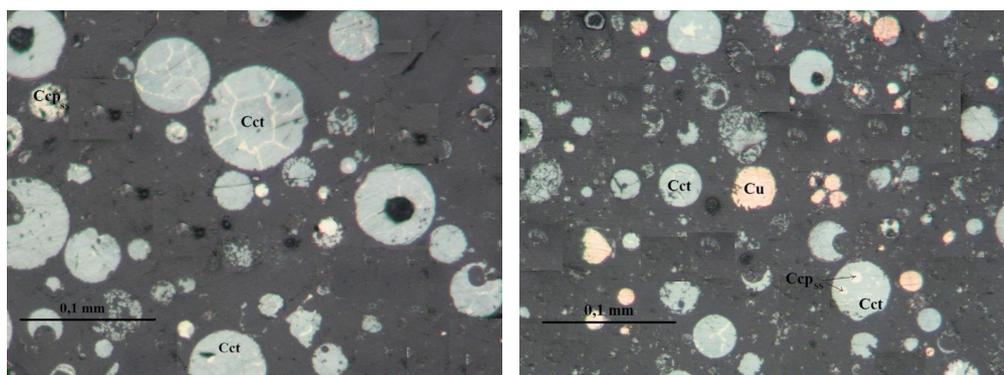


Рис. 22. Морфология частиц минеральных фаз остатков выщелачивания пылей ОП: халькозин (Cct) с включениями халькопиритового твердого раствора (Ccp_{ss})

С учетом состава и незначительных количеств остатков выщелачивания пылей ОП наиболее рациональна их переработка в одном из действующих пиromеталлургических процессов.

В результате фильтрования пульпы газоочистки для обеспечения их использования в процессе выщелачивания образуются осадки различного химического состава, содержание селена в котором может составлять 5–45 %. Рентгенофазовый анализ показал наличие в них сульфата свинца, оксида никеля и соединений меди, что согласуется с химическим анализом данного промпродукта (табл. 43). После выщелачивания из остатка раствором NaCl свинца, в нем также была определена фаза элементарного селена. По данным минералогического анализа, твердая фаза представляет собой бедный по меди минеральный остаток, в котором присутствует незначительное количество частиц ковеллин-халькозин-халькопиритового твердого раствора, селен и частицы графита (рис. 23). Дальнейшая утилизация осадка фильтрования определяется целесообразностью рассмотрения его в качестве первичного селенового концентрата.

Содержание элементов
в кеках фильтрования газоходных пульп

Номер опыта	Содержание, мас. %							
	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Se	Ag
1	5,3	10,0	1,53	0,028	8,5	0,15	5,2	1,2
2	5,5	18,0	1,5	0,017	7,0	0,1	5,8	0,9

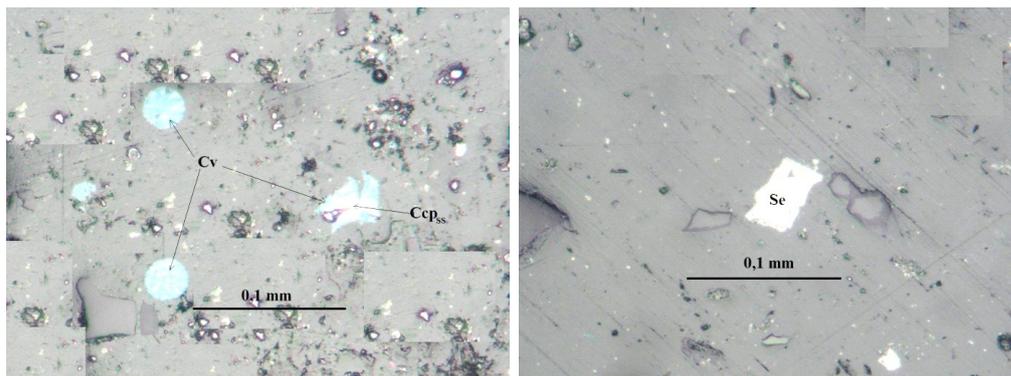


Рис. 23. Морфология частиц минеральных фаз осадка фильтрования пульпоочистки: ковеллин (Cv) с включениями халькопиритового твердого раствора (Ccp_{ss})

Проведенные исследования позволили предложить технологическую схему утилизации тонких медьсодержащих пылей, которая включает выщелачивание меди водой или сернокислым раствором в зависимости от их фазового состава, кристаллизацию медного купороса для отделения основного количества меди от железа, растворение полученной соли и подачу электролита в действующий процесс электроэкстракции меди с получением высококачественного металла марок М1К, МОК или МООК (рис. 24).

Предложенные методы переработки пыли с извлечением из нее меди запатентованы [208, 209], для конвертерных пылей медного производства разработан Технологический регламент на проектирование схемы переработки конвертерной пыли медного производства в металлургическом цехе [210].

Следует отметить, что в перспективе планируется перевод медного производства Кольской ГМК на переработку медного концентрата только по схеме обжиг — выщелачивание — электроэкстракция, по которой

в настоящее время работает гидрометаллургический участок. В этом случае основным каналом вывода для примесей станут пыли от обжига концентрата в печах КС. В настоящее время объем этих пылей невелик и растворы от их выщелачивания объединяются с растворами выщелачивания медных огарков, а электролит с передела электроэкстракции объединяется с электролитом передела электролиза меди. Общий отсечной электролит после экстракционной очистки от цинка используется в никелевом производстве.

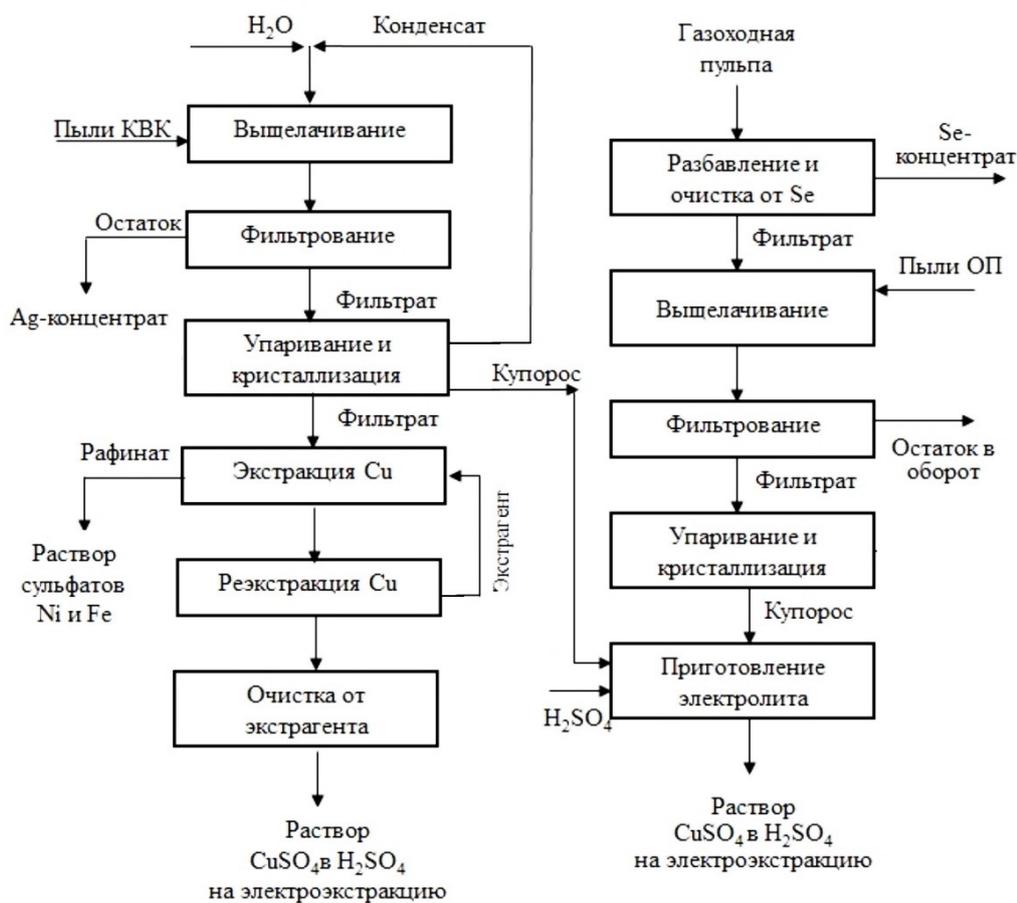


Рис. 24. Принципиальная технологическая схема переработки пылей медного производства

При полном переходе на схему обжиг — выщелачивание — электроэкстракция, особенно при увеличении объема переработки меди, вопрос удаления примесей из растворов выщелачивания становится более острым. Так как обжиговые пыли в наибольшей степени обогащены

примесями, то, очевидно, их следует направлять на экстракционную переработку по аналогии со схемой экстракционной переработки пылей КВК, представленной на рис. 25. В этом случае исходный огарок, содержащий меньшее количество примесей, перерабатывается по обычной схеме выщелачивание — электроэкстракция, а пыли перерабатываются по схеме выщелачивание — экстракция — реэкстракция — электроэкстракция (см. рис. 25).

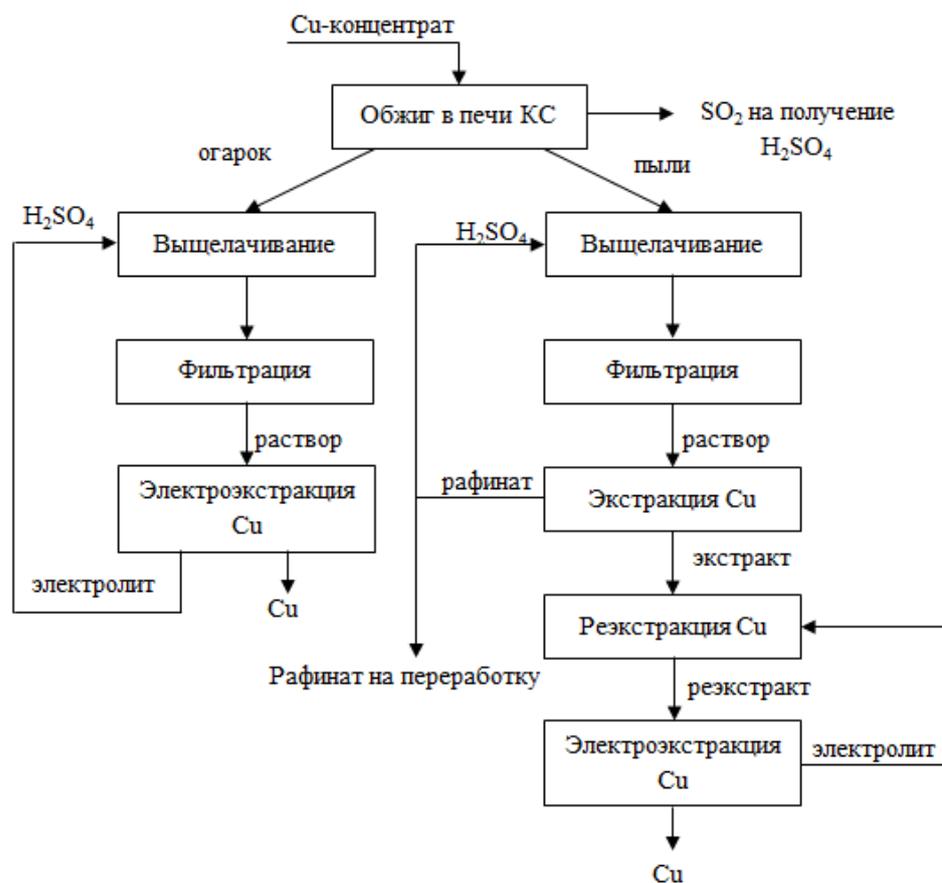


Рис. 25. Принципиальная схема переработки пылей от обжига медного концентрата в печах КС

Проведенные в 2019 г. испытания экстракции меди с использованием экстрагентов LIX 984N и LIX 973NS-LV на каскаде лабораторных экстракторов показали, что за один цикл на трех ступенях экстракции и двух ступенях реэкстракции меди электролитом возможно извлечь из растворов выщелачивания пыли более 80 % меди с получением чистого медного электролита.

При рецикле рафината на стадию выщелачивания, а затем опять на экстракцию происходит значительное концентрирование примесей никеля и железа в растворе, и только после этого небольшая часть рафината отсекается на дальнейшую переработку в никелевое производство. В результате такой схемы организации потоков извлечение меди в товарную медь превышает 98 %.

Таким образом, организация самостоятельной переработки пылей медного производства является обязательной операцией в новой технологии переработки медного сырья в АО «Кольская ГМК».

Исходя из того, что изменения в составе сырья и развитие новых технологий происходят непрерывно, вопросы разработки схем утилизации и переработки пылей в зависимости от постановки технологической задачи до настоящего времени не теряют своей актуальности.

2. УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ГАЗОХОДНОЙ СИСТЕМЫ И МОКРОЙ ГАЗООЧИСТКИ

Пылегазовая фаза пирометаллургических процессов на комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» после сухой очистки от основного количества пылей поступает в сернокислотное отделение, где осуществляется улавливание сернистого газа с получением серной кислоты контактным способом согласно схеме (рис. 26).

По мере прохождения потока в системе газоходов и очистного оборудования за счет конденсации паров на различных участках образуются кислые растворы и пульпы (газоходные конденсаты (ГК)), кроме того, мокрая очистка газов сопровождается образованием промывной серной кислоты (ПК). ПК направляется на сорбционную очистку от цинка, однако избыточные ее объемы, как и конденсаты в полном объеме, до недавнего времени подвергались нейтрализации и выведению на шлакоотвал. Отходом цинкоочистки ПК, в свою очередь, является отработанная смола АМП, на которой попутно сорбируется содержащийся в растворе осмий.

Еще один продукт мокрой очистки газов — самопроизвольно осаждающиеся в промывных башнях селеновые кеки, которые складываются и вывозятся на переработку за пределы предприятия. Отработанные ванадиевые катализаторы получения серной кислоты контактным способом являются нерудным отходом газоочистки, но с учетом высокого содержания в них ванадия их переработка заслуживает особого внимания.

2.1. Характеристика растворов и пульп газоходной системы и мокрой газоочистки

Широкий спектр примесей, содержащихся в растворах и пульпах мокрой очистки газов, не позволяет использовать их в производстве без дополнительной переработки. Количественный состав примесей не является постоянным и варьируется в достаточно широком диапазоне в зависимости от состава сырья, условий работы пирометаллургических переделов и газоочистной системы, количества циклов промывки газов. Однако все растворы имеют близкий качественный состав (табл. 44).

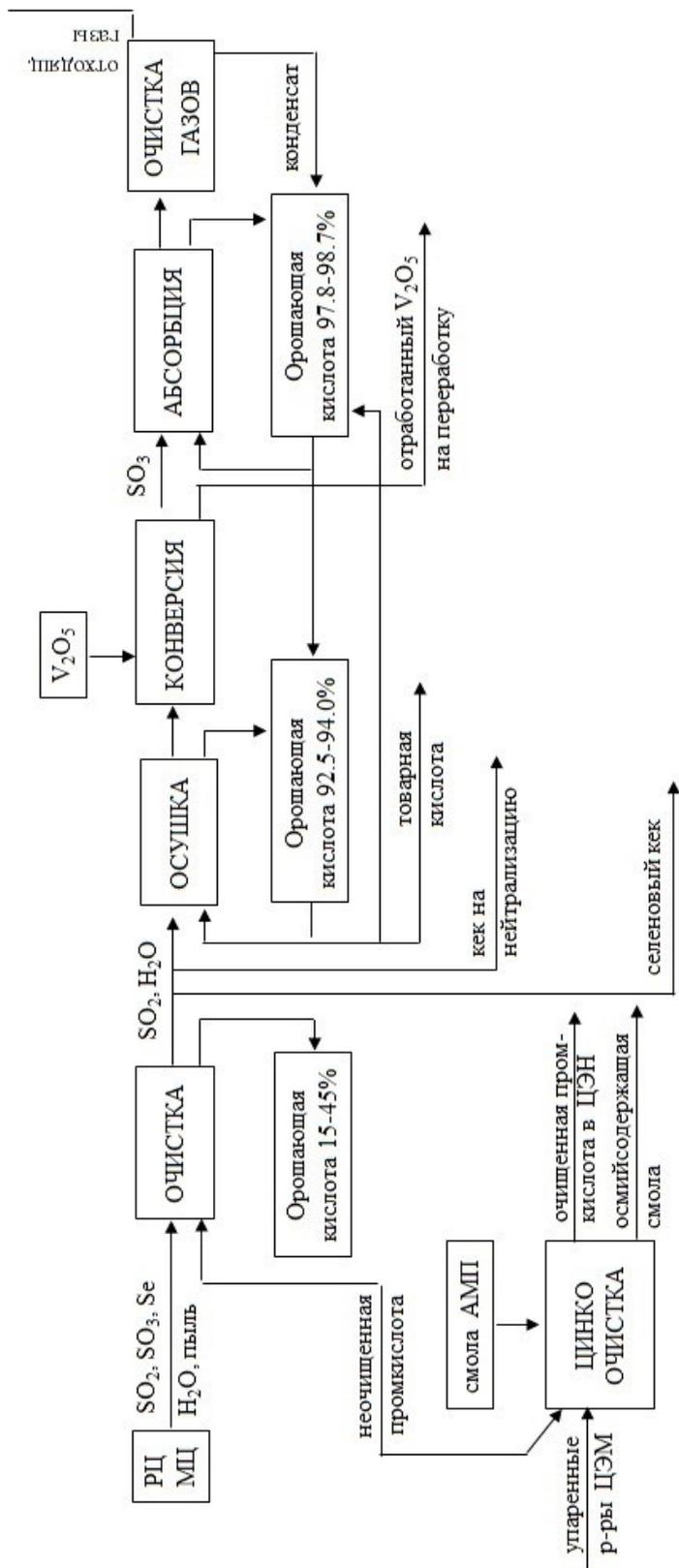


Рис. 26. Блок-схема получения контактной серной кислоты комбината «Североникель»

Таблица 44

Содержание серной кислоты и элементов в жидкой фазе продуктов мокрой газоочистки по результатам периодического опробования

Элемент, соединение	Содержание			
	Промывная кислота		Газоходные конденсаты*	
	медного производства	никелевого производства	медного производства	никелевого производства
H ₂ SO ₄ , г/л	296–433	406–780	940–1312	980–1025
Cu, г/л	14,8–26,0	1,1–6,7	0,48–11,3	0,05–0,65
Ni, г/л	6,0–8,3	6,4–12,1	0,3–6,3	2,7–8,3
Fe, г/л	3,0–3,2	1,0–4,0	0,2–2,9	0,3–0,7
Zn, г/л	0,24–0,25	0,11–0,42	0,03–0,05	0,05–0,24
Cl ⁻ , г/л	12,3–15,1	0,9–2,2	0,01–0,13	0,3–0,5
Os, мг/л	3,0–4,1	1,4–4,2	4,0–30,0	3,1–3,5
Re, мг/л	3,0–3,2	3,0–3,7	3,0–4,0	3,0–4,0
Se, мг/л	<5,0	<5,0	10,0–15,0	2,10–33,0

* Содержание в жидкой фазе пульпы.

Конденсаты, отобранные в разных точках газоочистной системы, характеризуются очень высокой кислотностью, повышенной концентрацией селена в жидкой фазе и, во многих случаях — наличием твердофазной взвеси, которая представлена в основном кристаллами сульфатов цветных металлов и содержит селен в форме элементарного. Нерастворимая часть также содержит сульфат свинца и оксид никеля (табл. 45), что хорошо согласуется с составом тонких пылей, образующихся в высокотемпературных процессах рафинирования сырья.

Промывные растворы и пульпы имеют сложный анионный состав, в котором, наряду с сульфат-ионами, присутствуют анионы SO₃²⁻ и Cl⁻, что сказывается на химическом состоянии элементов.

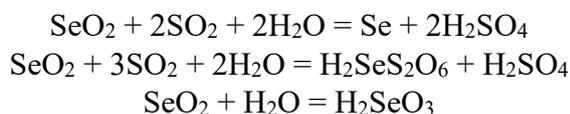
Таблица 45

Содержание селена и основные фазы твердофазной взвеси

Промышленный продукт	C _{Se} , %	Основные фазы
Пульпа из камеры смешивания газов	1,9	Se, PbSO ₄ , NiO
Пульпа из газохода	42,4	Se, PbSO ₄ , NiO
Пульпа коллектора чистых газов	48,0	Se, PbSO ₄

Медь и никель, содержащиеся в растворе, являются продуктами основных производств и могут быть возвращены в схемы получения катодных металлов. Осмий и рений — это ценные элементы, которые необходимо извлекать с целью исключения их безвозвратных потерь. Технологически вредными примесями, препятствующими прямому использованию растворов в основном производстве, являются цинк и селен, который может не только присутствовать в растворе в различных формах, но и образовывать твердофазную взвесь.

Двуокись селена, возгоняясь при пирометаллургической переработке сырья, по мере остывания газового потока и взаимодействия с SO_2 восстанавливается до элементарного селена, чему также способствует наличие паров воды. В зависимости от содержания серной кислоты в растворах различной кислотности возможно образование селенистой кислоты и селенополитионатов:



Восстановление элементарного селена наиболее полно происходит в разбавленных кислотах.

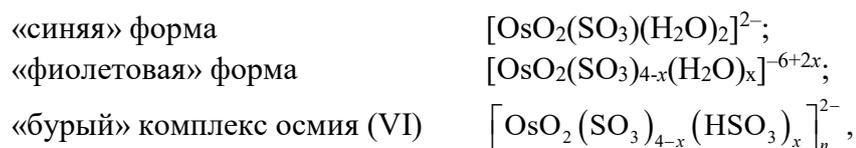
Таким образом, химическое состояние селена в растворах газоочистки и степень его перехода в твердую фазу зависят от концентрации кислоты, наличия восстановителей и температуры. Кроме того, немаловажную роль в образовании твердой селенистой фазы играет запыленность газового потока, так как элементарный селен в большей степени соосаждается вместе с пылью. Следует отметить, что введение в практику интенсивных окислительных процессов, например, обжига концентрата в печи «кипящего слоя» сопровождается повышением сквозного извлечения селена из исходного сырья в газовую фазу [183, 211, 212].

Существенный вклад в изучение поведения осмия и распределения его при пирометаллургической переработке медно-никелевого сырья внесен сотрудниками Ленинградского горного института им. Г. В. Плеханова под руководством профессора Т. Н. Грейвер. Установлено, что в газовую фазу переходит до 80 % этого элемента в виде OsO_4 . На комбинате «Североникель» при орошении осмийсодержащих газов промывными растворами в ПК извлекается из газов 70–75 % осмия, после чего его содержание в растворе может достигать 10 мг/л. До 20 % осмия осаждается в селеновые кеки, 10–30 % попадает в производственное отделение вследствие недостаточной эффективности серноокислого поглотителя [213–223].

Данные по химическому состоянию осмия в серноокислых средах, имеющиеся в литературе, до настоящего времени остаются противоречивыми. Авторы предполагают, что осмий может находиться в растворе в виде

различных соединений Os(II), Os(IV) и Os(VI), образуя сульфатные, сульфитные и хлоридные полиядерные комплексы, при этом распределение между этими формами не установлено и можно констатировать лишь факт, что их наличие зависит от концентрации ионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и Cl^- иона [224–233].

Акад. З. С. Абишевой [224, 225] для промывных растворов медных заводов Казахстана сделан вывод о том, что по мере прохождения газов и циркуляции раствора в системе газоочистки, тетраоксид осмия постепенно восстанавливается до низших степеней окисления с образованием сложных сульфитокомплексов осмия (VI) различного строения:



где x от 0 до 1; n — степень ассоциации.

В растворах возможно присутствие всех этих форм, соотношение которых определяется совокупностью многих факторов.

В работах проф. И. Д. Трошкиной и А. Б. Майбороды [226–228] высказано предположение о том, что практически весь осмий в растворах, моделирующих промывную кислоту, присутствует в анионных формах, причем указано на равную значимость сульфит- и хлорид-ионов в комплексообразовании осмия. Более детальное изучение влияния концентрации хлорид-ионов на состав продуктов при восстановлении тетраоксида осмия в сернокислом растворе с использованием методов экстракции, гель-хроматографии, электромиграции и спектроскопии позволило установить наличие в данной системе до семи хлоридных соединений осмия (IV), два из которых являются катионными. Смесь аквахлорогидроксо- и аквахлорокомплексов осмия была разделена, что позволило идентифицировать состав каждого из них. Показано, что количество образующихся соединений зависит от концентрации Cl^- -иона в системе. При концентрации NaCl 1 моль/л обнаружено присутствие семи хлорокомплексов осмия, а при снижении концентрации хлорид-ионов до 0,5 моль/л количество хлорокомплексов уменьшается до четырех. Хлоридные аквагидроксокомплексы были выделены из растворов и изучены с использованием различных методов, аналогичные сведения получены другими авторами [229].

Многообразие форм осмия в растворах очистки газов определяет их различную способность к извлечению методами осаждения, сорбции и экстракции, что вызывает затруднения при извлечении этого металла.

Рений в разбавленных сернокислых растворах присутствует в наиболее устойчивой форме рения (VII) — ReO_4^- . Однако при высоких концентрациях кислоты ($> 500\text{--}600$ г/л) в системе $\text{Re(VII)}\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ возможно химическое взаимодействие с образованием ацидокомплексов типа $[\text{ReO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$. Кроме того, при очень высоких концентрациях H_2SO_4 (> 1100 г/л) в присутствии восстановителей типа SO_2 , Fe^{2+} и др. семивалентный рений может восстанавливаться до Re(VI) или Re(V) . При этом в присутствии Cl^- в концентрированных растворах H_2SO_4 возможно образование хлоридных комплексов с восстановленным Re(V) типа ReOCl_5^{2-} . Подобные комплексы устойчивы при концентрации серной кислоты > 700 г/л, а снижение кислотности приводит к гидролизу ReOCl_5^{2-} с последующим диспропорционированием на Re(VII) и Re(IV) [234–237]. Таким образом, в растворах промывной кислоты рений существует преимущественно в виде ReO_4^- , а в сильноокислых растворах, таких как газоходные конденсаты, может находиться в виде перренат-иона, комплексного аниона $[\text{ReO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$, а также частично в восстановленных формах.

Очевидно, что варианты переработки растворов и пульп газоочистки определяются их химическим составом, потребностями предприятия, экономической целесообразностью организации дополнительных производств и экологической безопасностью процесса.

2.2. Практика и перспективные способы утилизации и переработки растворов газоочистки медного и никелевого производства

Одним из способов утилизации растворов ПК является их нейтрализация и выведение из технологического цикла. Такие технологии используются до настоящего времени, в том числе для избыточных объемов сильноокислых растворов. Так, на АО «Святогор» Уральской ГМК построено отделение нейтрализации контактной серной кислоты, полученной в результате очистки серосодержащей газовой фазы, что позволяет решить проблему утилизации неостребованной и низкосортной концентрированной серной кислоты этого предприятия и других заводов УГМК-Холдинг.

Технологическая схема основана на том, что кислота и известковое молоко одновременно дозированно поступают в агитаторы с перемешивающим устройством. В ходе интенсивного смешивания подготовленный природный известняк (карбонаты кальция и магния) вступают в реакцию с серной кислотой с образованием двухводного гипса,

сульфата магния и угольной кислоты, которая, в свою очередь, разлагается на воду и угольный газ (рис. 27). Процесс нейтрализации проходит в шести агитаторах, которые работают в периодическом режиме. Полученная гипсовая пульпа откачивается насосом по трубопроводу в открытый водоем Сорьинского водохранилища, где в результате отстаивания разделяется на гипс и воду [238].



Рис. 27. Блок-схема нейтрализации серной кислоты природным известняком на АО «Святогор»

На медном заводе ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» кислые промышленные стоки утилизируют путем нейтрализации свободной кислоты пульпой известкового молока и осаждают металлы в виде малорастворимых соединений — основных карбонатов и гидроксидов, после чего очищенный раствор поступает в озеро Лебяжье. Однако

авторами [239] отмечено, что с увеличением содержания кислоты в пульпах мокрой газоочистки до 12–15 г/дм³ процесс нейтрализации с использованием CaCO₃ становится неэффективен. В результате применения для очистки сточных вод извести с активностью 55–63 % растет количество кека и происходит коррозия оборудования.

При нейтрализации образуется труднорастворимый карбонат кальция, что приводит к гипсованию трубопроводов. Устранить отмеченные недостатки предлагается путем двухстадийной очистки растворов промывной кислоты, причем в качестве нейтрализаторов можно использовать соду, щелочь и другие щелочные реагенты (рис. 28).

На первой стадии после предварительного окисления ионов Fe(II) осаждается гидроксид железа (III). При этом можно перевести в осадок те ионы цветных металлов, у которых величина рН гидратообразования ниже, чем у Fe(OH)₃. Таким образом, окислившееся железо является коагулянтом. Важный технологический параметр — рН раствора, поддержание которого обеспечивает избирательное осаждение металлов. Полученные растворы и концентраты используются в действующем производстве, образующиеся промежуточные продукты могут быть использованы при изготовлении твердеющих закладочных смесей для выработанного пространства разработки месторождений и других технических целей.

Технология утилизации продуктов газоочистки реализована на АО «Святогор», где внедрен проект, предусматривающий организацию производства по извлечению меди из стоков промывной воды первого отделения сернокислотного цеха перед сбросом ее в хвостохранилище.

Это обеспечило очистку промывной воды от ионов тяжелых цветных металлов, общее снижение содержания загрязняющих веществ в хвостохранилище и получение цементационной меди, которая является концентратом с содержанием меди до 70 мас. % и используется в качестве добавки к сырью в пирометаллургических процессах [50]. Проектная мощность введенной в эксплуатацию цементационной установки составляет 2 млн м³ промывных вод и 120 т цементационной меди в год.

ОАО «Святогор» и ТОО «Алкам» разработали технологию получения коагулянтов для очистки питьевой воды (сульфата алюминия и гидроксихлорида алюминия) из алюминийсодержащих шлаков, где в качестве реагента используется не находящая сбыта серная кислота. Результатом исследований явилась реализация на предприятии технологии получения сульфата алюминия из глинозема, который производится на близлежащих заводах, что позволит при выходе на проектную мощность расходовать до 2,5 тыс. т серной кислоты и повысить степень утилизации серы из отходящих газов медеплавильного цеха, которые ранее выбрасывались в атмосферу [50].

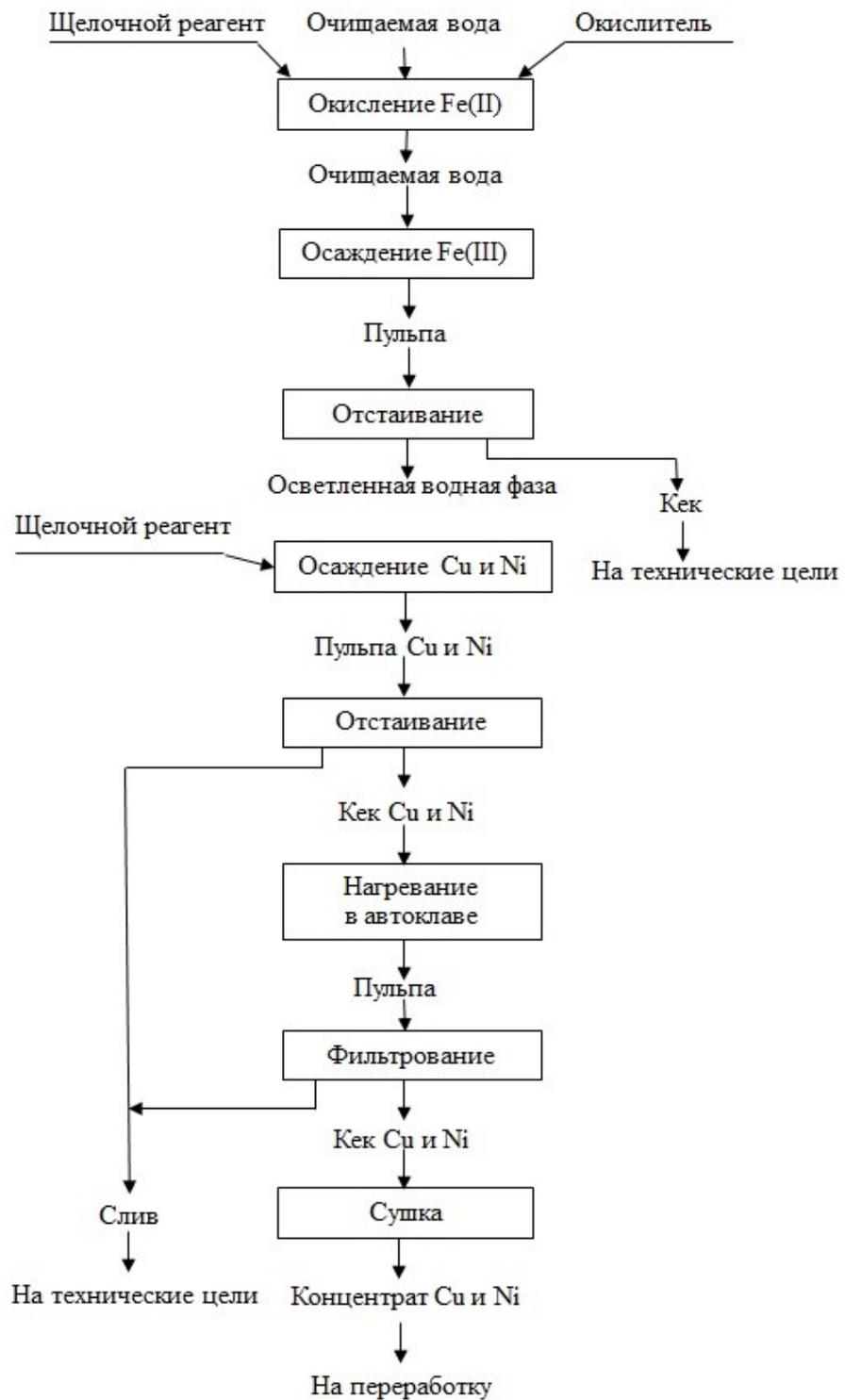


Рис. 28. Принципиальная схема очистки кислых сточных вод для медного завода ГМК «Норильский никель»

В АО «Уралэлектромедь» УГМК утилизация растворов газоочистки передела переработки медеелектролитного шлама ориентирована на производство селена и теллура, при этом в переработку вовлечены не только растворы, но и содержащая эти элементы пыль [240]. Главными операциями технологической схемы являются выщелачивание пыли в щелочном растворе и нейтрализация полученного щелочного селенитно-теллуритного раствора кислым раствором газоочистки. Твердый гидратный теллутовый кек направляется на производство теллура, а нейтрализованный раствор поступает на извлечение селена (рис. 29).

Получение селена предусматривает упаривание нейтрализованного раствора для увеличения концентрации селена и его восстановление. Упаренный раствор перед восстановлением объединяют с селеновым раствором улавливания обжиговых газов печи обжига селена. Свежеосажденный селен после восстановления подвергают очистке щелочным кондиционированием, плавкой и возгонкой, в результате чего получают селен марок СТ-1 (99 % Se) и СТ-0 (99,8 % Se). Технологическая схема производства теллура предполагает получение теллуристого раствора путем щелочного выщелачивания гидратного кека и водного выщелачивания содового шлама. Черновой теллур из полученного раствора выделяют электроэкстракцией. После рафинирования черного теллура получают теллур марок Т-1 (99,3 % Te), Т-У (99,95 % Te) и Т-сТ (99,98 % Te).

Представленная схема характеризуется многостадийностью, однако позволяет эффективно выделить селен и теллур из промежуточных продуктов газоочистки с получением востребованной товарной продукции.

Следует отметить, что значительное количество работ посвящено извлечению рения и осмия из растворов газоочистки медного производства заводов Казахстана. Это обусловлено наличием крупнейших медных месторождений в Республике, имеющих повышенные содержания рения, а также осмия, представленного на 90 % в данных рудах изотопом Os-187. В настоящее время построенные в двадцатом столетии Жесказганский и Балхашский медеплавильные заводы объединены в ТОО «Kazakhmys Smelting» (корпорация «Казакхмыс») и Республика Казахстан является одним из значимых поставщиков перрената аммония в мире, который производится из различных ренийсодержащих источников [89, 241–243]. Разработаны также технологии извлечения осмия и получения товарной продукции [243, 244], однако его производство не имеет постоянного характера из-за нестабильности сбыта, а реализация осуществляется по имеющимся заказам.

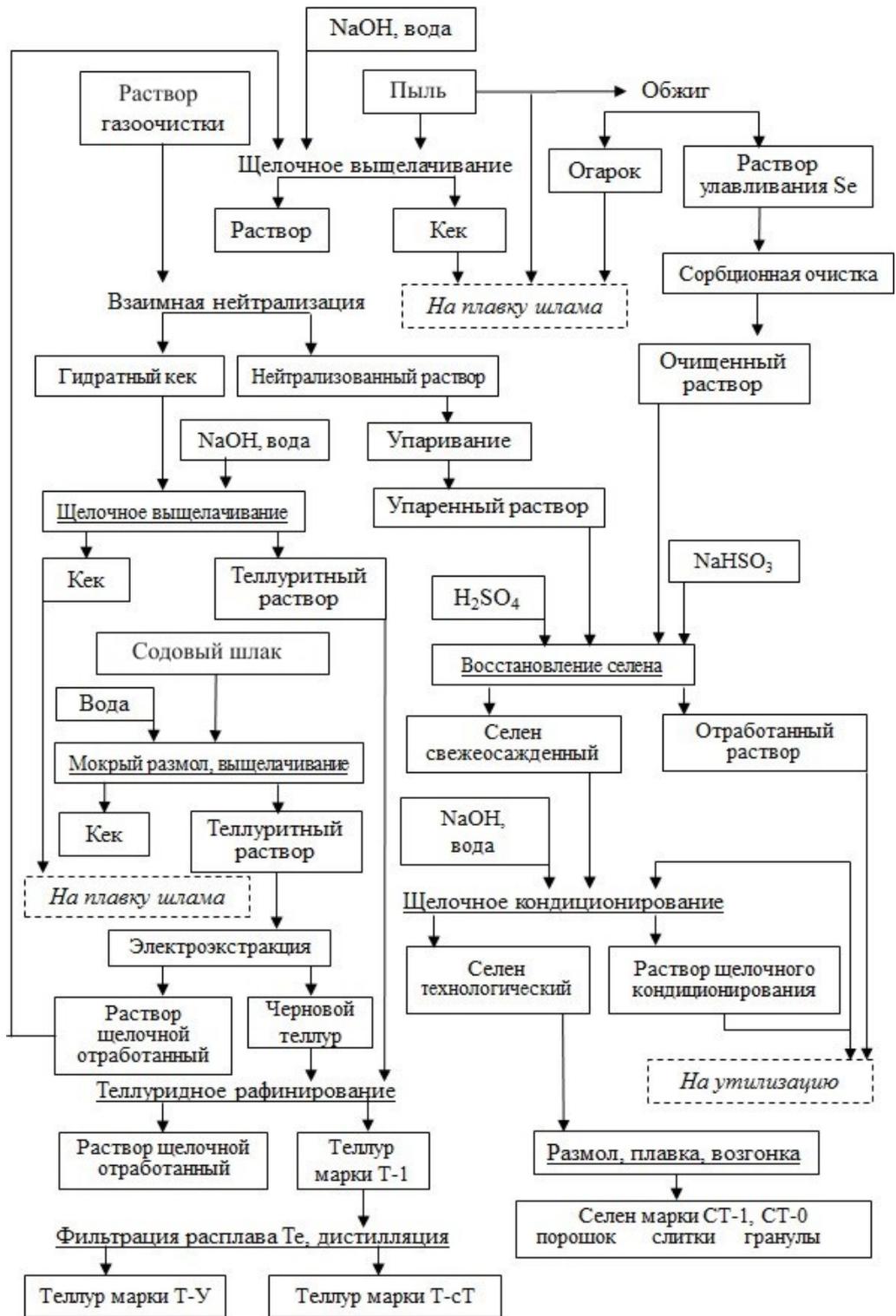


Рис. 29. Технологическая схема получения селена и теллура из продуктов газоочистки на АО «Уралэлектромедь»

Балхашский завод был первым предприятием в СССР, где с 1964 г. рений извлекали из промывной кислоты медного производства с получением перрената аммония по сорбционной технологии. Большой вклад в разработку технологии внес Институт металлургии и обогащения Республики Казахстан и другие ведущие научно-исследовательские институты СССР. Извлечение рения проводили по сорбционной технологии с использованием анионита АН-21 из растворов ПК, содержащих 40–185 мг/л рения и 100–300 г/л серной кислоты.

В 2008 г., после прекращения выпуска перрената аммония из-за отсутствия сырья, производство серной кислоты было возобновлено, однако содержание рения в ПК по причине отсутствия циркуляции в настоящее время составляет 11–34 мг/л при концентрации серной кислоты 30–190 мг/л [242].

Для растворов промывной кислоты, образующихся при переработке концентратов на Жесказганском медном заводе, институтом «Гинцветмет» была разработана экстракционная технология (рис. 30), которая успешно функционирует с 1975 г. по настоящее время. Рений экстрагируют смесью, содержащей третичные амины, при этом экстракционная установка обеспечивает извлечение 95 % рения и 30 % осмия из кислоты, содержащей 100 мг/л рения и 0,1–0,4 мг/л осмия.



Рис. 30. Экстракционная технология переработки промывной кислоты Жесказганского медного завода

В 1993 г., для уточнения поведения осмия и рения в процессе переработки жезказганских медных концентратов и обоснованного выбора наиболее перспективных для организации производства осмия и повышения извлечения рения процессов, изучено распределение этих металлов по продуктам металлургического, сернокислотного и редкометалльного производств. В результате установлено, что продуктами-концентраторами осмия и рения являются: промывная серная кислота, шламы, пыли, маточные растворы от твердофазной реэкстракции рения. Последние в дальнейшем и были выбраны в качестве первоочередного источника для получения осмия-187, поскольку наиболее богаты по содержанию этого элемента.

Совершенствование технологий получения товарных соединений рения и осмия из промежуточных продуктов переработки промывной серной кислоты медных заводов Казахстана продолжается до настоящего времени, как в результате сотрудничества предприятий с научными организациями РК, так и с российскими учеными [89, 245–251].

Комплексная экстракционная технология переработки промывной кислоты [89] обеспечивает извлечение рения и радиогенного Os-187 (рис. 31). В качестве экстрагента используется раствор триалкиламина в керосине с добавлением высших спиртов. Экстракцию проводят в четыре стадии, промывку в две стадии, твердофазную реэкстракцию в одну стадию. Осмий, а также часть рения концентрируется в мелкодисперсном осадке, который является богатым концентратом этих металлов и перерабатывается по самостоятельной технологии.

Для Балхашского медеплавильного завода в связи с увеличением объемов промывных растворов, изменением их состава и снижением содержания рения при пуске новой технологии получения серной кислоты Институтом металлургии и обогащения РК предложена сорбционная технология (рис. 32), обеспечивающая извлечение 95 % рения из растворов, содержащих 7 мг/л этого элемента [245].

Технология отработана на производственных растворах, установлено, что из растворов, в которых концентрация рения колебалась от 6 до 10 мг/дм³, на 1 м³ анионита А170 сорбируется 20,8 кг рения, который, в свою очередь, десорбируется 2–3 уд. об. аммиака. Из элюатов получен технический перренат аммония, содержащий 68,85 мас. % рения, 0,0033 мас. % калия. Методами прямой и дробной перекристаллизации и электродиализа из технического получен чистый перренат аммония, соответствующий требованиям ГОСТ 31411–2009. Извлечение рения на операции сорбции составило 95–97 %

при пропускании 3600 уд. об. раствора, на стадии десорбции — 99 %. По результатам испытаний составлен технологический регламент. Расчетная производственная себестоимость 1 кг рения в перренате аммония составила 31,45 % от минимальной стоимости рения на мировом рынке.

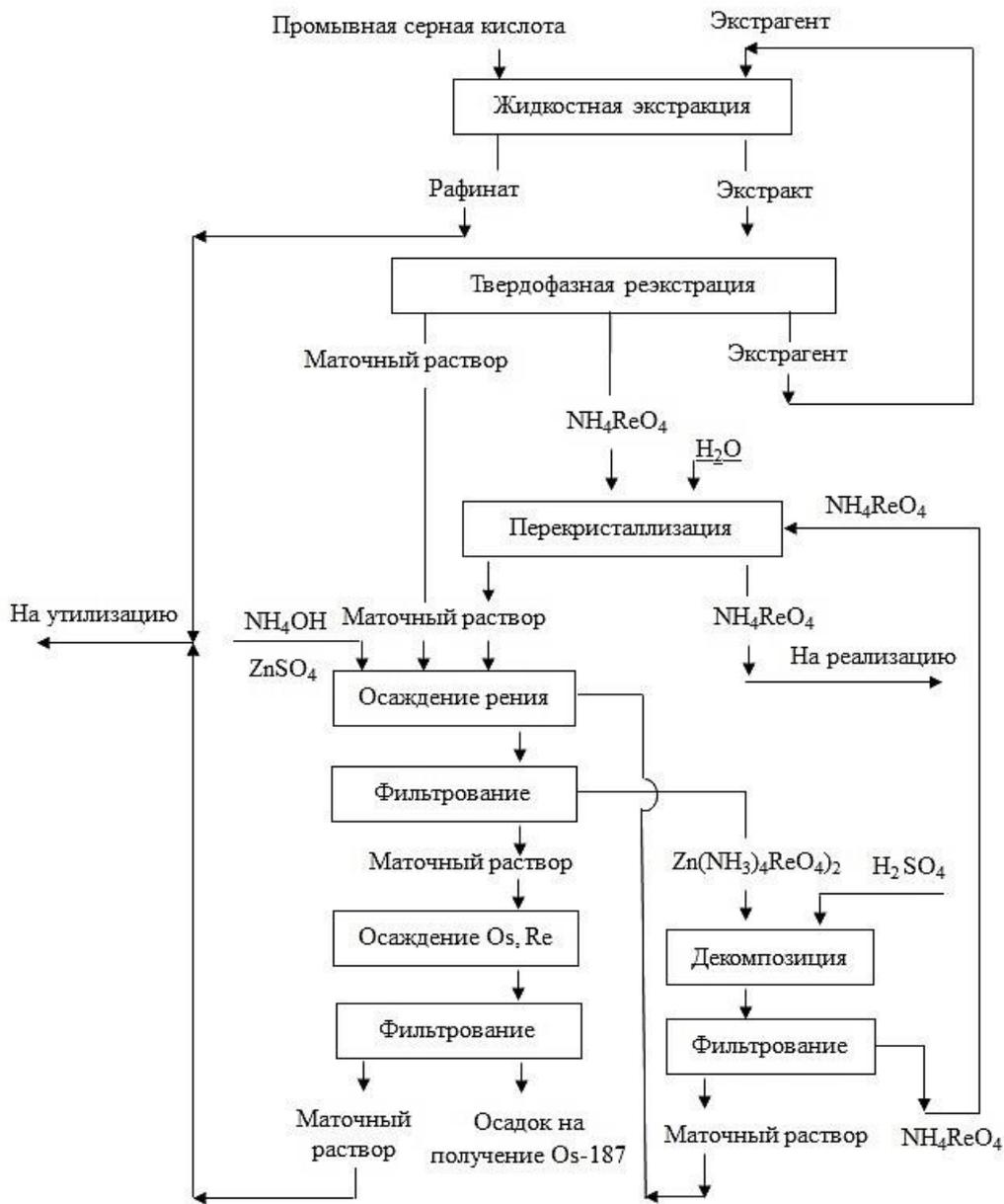


Рис. 31. Комплексная технология переработки промывной серной кислоты Жесказганского медного завода

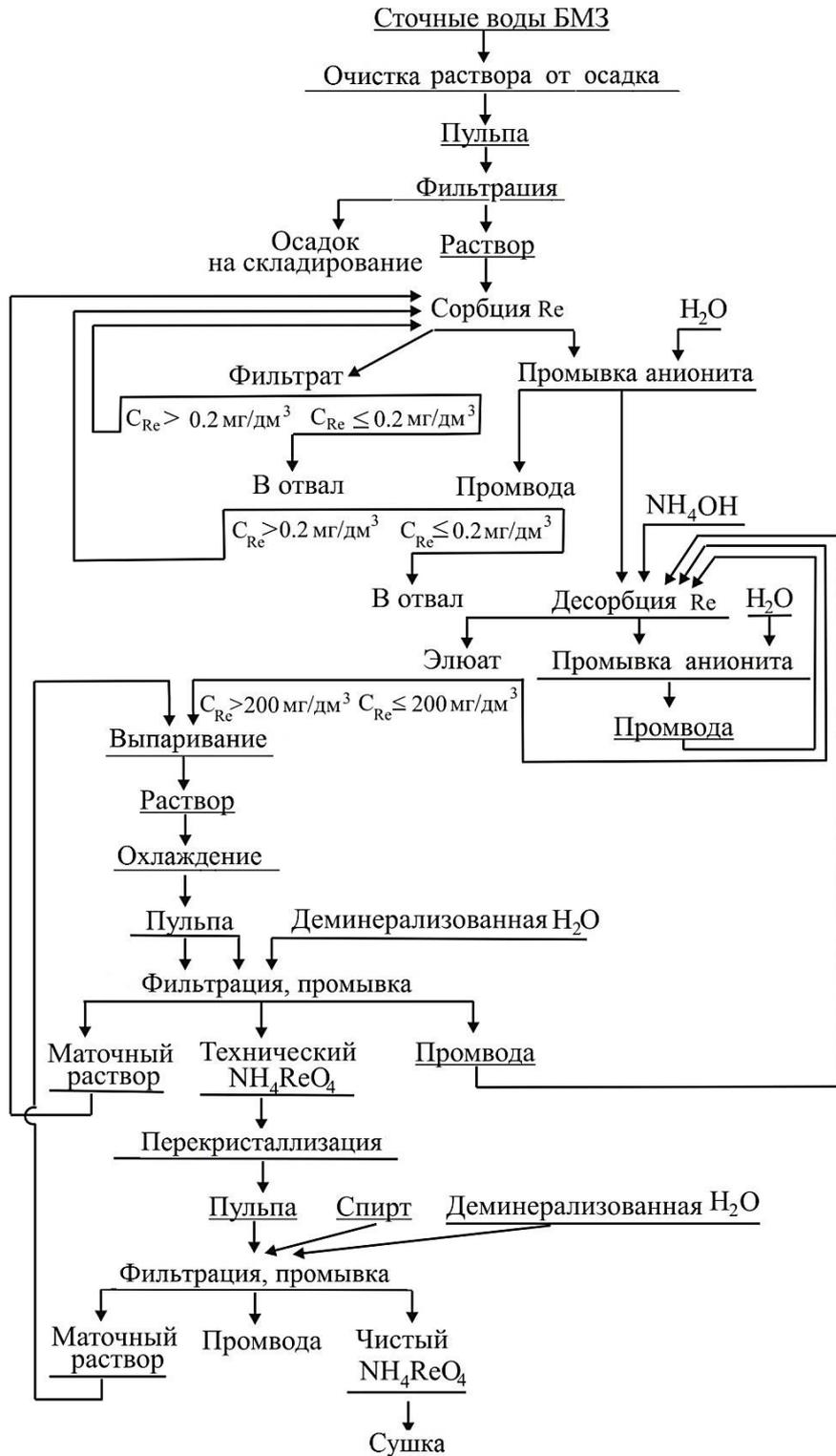


Рис. 32. Комплексная технология переработки промывной серной кислоты Балхашского металлургического завода

Результатом многолетних исследований и сотрудничества корпорации «Казахмыс» с ведущими научными организациями Казахстана явилось существенное повышение комплексности переработки промывных растворов, содержащих осмий и рений, а именно:

- освоен способ селективного извлечения рения из ренийсодержащих маточных растворов процесса твердофазной реэкстракции;
- разработана технология получения осмиевого концентрата из маточных растворов от твердофазной реэкстракции с последующими процессами аффинажа осмия; организован промышленный выпуск металлического порошка радиогенного осмия-187;
- внедрена в производство разработка по высокотемпературной реэкстракции рения, позволяющая повысить качество выпускаемой продукции;
- внедрена в производство технология получения перрената аммония из жидкой черноты солевого отделения, позволившая до минимума сократить потери редких металлов и, соответственно, увеличить объем производства;
- реализованы разработанные Институтом металлургии и обогащения РК технологии извлечения рения и осмия из маточных растворов, черного осадка, позволившие увеличить степень извлечения этих элементов из отработанной промывной серной кислоты [252].

Следует отметить, что исследования по поиску наиболее эффективных сорбентов рения и осмия из растворов газоочистки проводятся различными авторами [248–251, 253–259], чему способствует развитие синтеза новых ионообменных материалов, отличающихся высокой обменной емкостью и селективностью.

На комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» сорбционная технология очистки промывной кислоты от цинка с использованием анионообменной смолы АМП реализована еще в 1970-х гг., что позволило использовать очищенные растворы на некоторых операциях в действующей технологии. Процесс ведут в динамических условиях при температуре около 40 °С с добавлением в раствор 30 г/л СГ. Глубоко сорбируется цинк и попутно 30–40 % содержащегося в кислоте осмия, а рений, медь, железо и другие примеси остаются в растворе [182, 260]. Ранее в результате длительного использования анионита и выведения его из сорбционного цикла образовывался первичный концентрат осмия на смоле АМП, содержащий до 3 мас. % этого элемента, который выводили на дополнительную переработку.

2.3. Извлечение осмия из отработанной смолы АМП комбината «Североникель»

Процесс извлечения осмия из отработанной смолы АМП, внедренный в производство на комбинате «Североникель», основан на способности этого элемента образовывать легколетучий тетраоксид при окислении продуктов, содержащих этот металл, что позволяет отделить его от основной массы сопутствующих элементов [261].

Отработанную анионообменную смолу перерабатывали на промышленной установке методом гидротермальной отгонки с получением осмата калия. В качестве реакционной смеси применяли раствор серной кислоты с добавлением перекисных соединений щелочных металлов или перекиси водорода [262]. OsO_4 улавливали из газовой фазы раствором КОН с концентрацией 400–450 г/л, после чего он поступал на восстановление обратным этиловым спиртом. Осаждение тетрагидроксоосмиата калия проводили при комнатной температуре с постепенным введением спирта при перемешивании и выдержке в течение 1–2 часов. Осадок фильтровали, а затем промывали обратным и чистым этиловым спиртом. Полученную соль сушили под вакуумом на нутч-фильтре, однако остаточное содержание осмия в смоле, прошедшей гидротермальную обработку, составляло 0,5–0,9 мас. %. Кроме того, относительно дорогостоящие перекисные соединения теряли свои свойства при хранении, а процесс с их использованием характеризовался нестабильностью протекания и периодическим вспениванием реакционной массы, что приводило к выбросам в атмосферу производственной площадки токсичного тетраоксида осмия [263, 264].

С целью оптимизации гидротермальной отгонки осмия из смолы АМП в ИХТРЭМС КНЦ РАН проведены систематические исследования влияния природы окислителя, величины окислительно-восстановительного потенциала и других параметров процесса на эффективность извлечения элемента с помощью жидкофазных реакционных смесей и смесей, содержащих серную кислоту и различные окислительные добавки [265–268]. Показана перспективность применения в качестве окислителя соединений осмия до Os(VIII) серноокислого раствора, содержащего окисляющую добавку в виде соединения тяжелого металла в высокой степени окисления. Установлено, что в условиях медно-никелевого производства в качестве добавки наиболее эффективен кобальтовый концентрат, содержащий около 40 % кобальта (III) (табл. 46).

Сравнение эффективности различных окислителей
 для гидротермальной отгонки осмия из смолы АМП ($CO_{S_{исх}} = 2,75$ мас. %, $t = 90 \pm 1$ °С)

Окислитель	ОВП _{исх} , мВ	Продолжительность процесса							
		2 ч				5 ч			
		ОВП, мВ	$CO_{S_{кон}}$, мас. %	EO_s , %	EO_s в г. ф., %	ОВП, мВ	$CO_{S_{кон}}$, мас. %	EO_s , %	EO_s в г. ф., %
HNO ₃ конц.	1120	1140	0,56	79,64	–	1150	0,08	97,10	–
HClO ₄ конц.	1120	1100	0,22	92,00	–	–	–	–	–
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	700	650	1,77	35,64	31,25	650	1,17	57,46	54,20
H ₂ SO ₄ + K ₂ S ₂ O ₈	1025	550	0,52	81,10	78,40	1080	0,09	96,73	89,59
H ₂ SO ₄ + CrO ₃	1150	1100	0,09	96,73	93,25	–	–	–	–
H ₂ SO ₄ + Fe кек	750	710	2,06	25,10	20,04	650	1,70	37,10	35,80
H ₂ SO ₄ + Co кек первичный	1300	720	0,81	70,35	72,97	600	0,34	87,74	76,53
H ₂ SO ₄ + Co кек вторичный	1300	1022	0,40	85,40	80,94	911	0,19	93,10	91,52
H ₂ SO ₄ + Mn(III)	1150	1100	1,42	48,36	44,25	1075	0,94	65,76	63,12

Примечание: г. ф. — газовая фаза.

Определены оптимальные условия извлечения осмия из ионообменного материала методом гидротермальной отгонки: концентрация серной кислоты 150–250 г/л, Т:Ж = 1:10 при расходе кобальтового концентрата 1:1 к массе смолы в пересчете на сухую массу концентрата. Проведены промышленные испытания способа гидротермальной отгонки, в ходе которых смолу предварительно обрабатывали водой при температуре 60–80 °С для предотвращения загрязнения товарной соли цинком. Степень извлечения осмия при отгонке в течение 14 часов составила 88 % (табл. 47).

Получено несколько партий осмата калия, анализ которых показал, что они содержат только одну фазу — тетрагидроксоосмиат калия $K_2[OsO_2(OH)_4]$, концентрация осмия в котором составляла 46–48 мас. %, а примесей — не более 0,1 мас. %, в том числе всего 0,002 мас. % рутения, который также способен образовывать летучий тетраоксид.

Возможность получить кондиционную осмиевую соль по предложенной схеме (рис. 33), интенсификация процесса при одновременном его упрощении и повышении безопасности, а также использование в качестве реагентов собственных кобальтосодержащих промпродуктов медно-никелевой технологии обусловили в дальнейшем внедрение способа в производство.

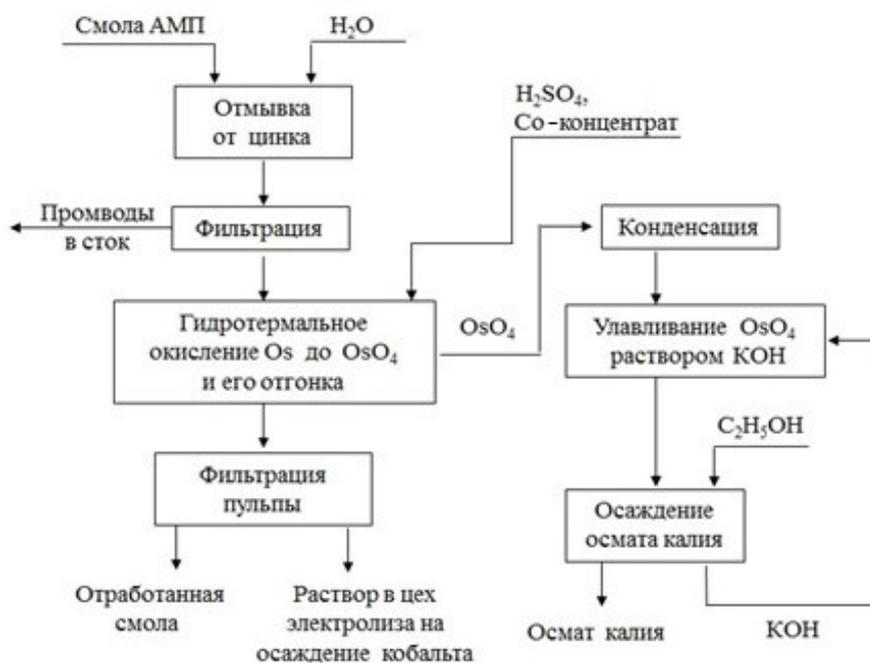


Рис. 33. Принципиальная технологическая схема получения осмата калия из отработанной ионообменной смолы АМП

Таблица 47

Результаты промышленных испытаний
способа гидротермальной отгонки осмия

Номер опыта		1	2	3	4
τ, ч		7	16	20	14
Содержание в смоле, мас. %	Os	1,0	0,63	2,25	2,47
	Zn	0,2	0,07	0,12	0,015
Содержание в кобальтовом концентрате, мас. %	Co	36,5	44,4	40,6	36,6
	Ni	3,6	4,4	3,0	3,7
	Fe	5,1	5,2	5,7	5,4
	Zn	< 0,003	< 0,002	0,0005	< 0,0005
Содержание в фильтрате, г/л	H ₂ SO ₄	157	226,9	229,4	200–70
	Ni	4,4	6,8	5,9	
	Co	39	46,67	64,4	57,1
	Fe	6,0	6,2	10,5	
	Zn	0,47	0,2	0,22	0,02
в фильтрате, мг/л	Os	6,7	55,5	н/о	10,4
Содержание в отработанной смоле, мас.%	Os	0,36	0,25	0,34	0,29
	Co	0,60	0,64	1,0	0,7
	Zn	< 0,1	< 0,01	0,017	< 0,1
Степень извлечения по остаточному содержанию осмия в смоле, %		63,8	56,4	85,0	88,3
Степень извлечения по выходу в осмат калия, %		не опр.	не опр.	не опр.	92,5

2.4. Утилизация и комплексная переработка растворов промывной серной кислоты комбината «Североникель»

С целью повышения степени извлечения цинка и осмия из растворов промывной кислоты медно-никелевого производства изучена возможность применения ионитов нового поколения компании Purolite International Limited [269]. Для извлечения цинка из растворов ПК опробованы иониты А100/2412, А500/4994, А501Р, А510, А530, РFA460/4783, РFA600/4740 — пористые и гелевые аниониты с различной

основностью и функциональными группами. Установлено, что наиболее эффективно применение гелевых высокоосновных анионитов PFA600/4740 и PFA460/4783, при этом рост содержания Cl^- способствует сорбции цинка на смоле (табл. 48).

Полученные данные свидетельствуют о том, что влияние концентрации серной кислоты на извлечение цинка наиболее заметно при низких содержаниях Cl^- , в то время как дополнительное введение хлорид-иона делает эту зависимость незначительной, что важно при переработке данного вида растворов, отличающихся широким диапазоном возможных концентраций H_2SO_4 .

Укрупненные лабораторные испытания подтвердили перспективность применения ионитов PFA460/4783 и PFA600/4740 для цинкоочистки промывной серной кислоты медно-никелевого производства (табл. 49).

Таблица 48

Влияние содержания Cl^- на извлечение цинка из модельных (1) и реальных (2) растворов различной кислотности (ионит PFA460/4783, Т:Ж = 1:10, $t = 25 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

CCl^- , г/л	1 — извлечение Zn (%), из модельных растворов при CH_2SO_4 , г/л							2 — извлечение Zn (%), при CH_2SO_4 , г/л	
	100	200	300	400	500	600	700	406,0	642,2
0,0	7,7	15,4	17,3	30,8	49,2	69,6	83,8 5	74,3	78,1
18,0	84,8	87,0	88,5	92,4	93,5	92,4	93,8	95,9	94,0
36,0	96,8	96,0	96,0	95,6	93,9	94,2	94,6	97,3	97,1

Таблица 49

Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции цинка из растворов ПК с корректировкой содержания Cl^- ($\text{CCl}^- = 36$ г/л, Т:Ж = 1:10, $t = 25 \pm 1$ °С)

Исходный раствор	Извлечение Zn, %					
	PFA600/4740			PFA460/4783		
	1 ч	3 ч	5 ч	1 ч	3 ч	5 ч
ПК медного производства ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 406,0$ г/л)	93,1	96,2	97,8	95,6	97,0	96,9
ПК смешанная ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 642,2$ г/л)	86,7	92,8	96,2	91,9	94,7	96,2

Технологические растворы имеют исходную температуру не менее 50 °С, что способствует интенсификации сорбционного процесса (табл. 50). Десорбция водой позволила извлечь в элюат 74–99 % цинка, экспериментально подтверждена также возможность регенерации анионита и его использования в течение длительного времени.

Таблица 50

Влияние температуры на кинетику извлечения цинка
из раствора ПК ионитом PFA460/4783
($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 642,2$ г/л, $\text{CCl} = 18$ г/л, Т:Ж = 1:10)

Температура, °С	Извлечение Zn, % при продолжительности сорбции, мин							
	15	30	45	60	90	120	180	300
25 ± 1	59,4	64,8	73,2	78,1	85,7	91,5	94,8	94,2
50 ± 1	83,2	89,0	88,4	91,9	94,7	96,2	98,4	97,9

Однако сорбционный способ переработки промывной кислоты имеет существенный недостаток — наличие значительных объемов элюатов, которые также должны быть утилизированы без нанесения вреда окружающей среде. В связи с этим использование растворов газоочистки для переработки отходов и промежуточных продуктов, содержащих аналогичные примеси, является более экологически безопасной перспективой их утилизации.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН в 1990–2000 гг. проведены исследования по совместной переработке отходов и промежуточных продуктов медно-никелевого производства.

В частности, эксперименты показали, что нейтрализация промывной серной кислоты может быть осуществлена не только карбонатом или известью, но и технологическими илами Кольской ГМК, основой которых является карбонат кальция [270]. Помимо карбоната кальция текущие илы, которые образуются в технологическом отстойнике комбината «Североникель» после обработки стока известью, содержат до 5 % никеля. В настоящее время их складировать на шлакоотвале для сушки, а затем везут на комбинат «Печенганикель» для переработки с другими оборотными продуктами. При выщелачивании илов промывной серной кислотой из них извлекается более 90 % цветных металлов, а карбонат кальция превращается в гипс, который может быть использован в строительной индустрии. Таким образом, нейтрализация илов промывной кислотой является еще одним примером, когда при совместной утилизации двух видов отходов достигается получение дополнительной

продукции. Очевидно, что после закрытия плавильного цеха в Кольской ГМК гидрометаллургическая переработка технологических илов может стать единственно возможным способом их переработки.

Изучена возможность получения реагента для очистки сточных вод металлургических предприятий, где в качестве исходных материалов используются отвальные шлаки медно-никелевого производства и растворы серной кислоты различной степени чистоты, в том числе производственная серная кислота и промывная кислота системы очистки газов. Был определен оптимальный расход кислоты для вскрытия шлаков, обеспечивающий получение железокремниевого коагулянта, устойчивого к полимеризации и наиболее эффективного для очистки сточных вод от различных загрязнений. Использование коагулянта для очистки сточных вод комбината «Североникель» позволило достичь показателей очистки растворов до требований рыбохозяйственных водоемов [271, 272].

Промывную кислоту также предложено использовать для выщелачивания цинка из пылей никелевой анодной плавки [178], возврат которых на пирометаллургическую переработку приводит в конечном счете к снижению качества электролитного никеля. Выщелачивание пылей промывной серной кислотой позволило извлечь из них в сернокислый раствор более 80 % цинка, который далее может быть удален путем сорбции на смоле АМП или жидкостной экстракцией (глава 1).

Кроме того, промывную кислоту применяли для растворения железистых кеков, образующихся при очистке никелевого анолита и являющихся отвальным продуктом. Согласно предложенной технологии (рис. 34), предпочтительно проводить выщелачивание первичных железистых кеков, что позволяет ликвидировать на предприятии передел репульпации кеков, отказаться от перефльтрации анолита, а также частично решить проблему с выводом мышьяка [273, 274]. Этот элемент при переработке сырья не только переходит в отвальные шлаки, но и в газовую фазу, перераспределяясь между атмосферой, металлургическими пылями и раствором ПК, в которой его содержание составляет более 0,5 г/л.

Железистые кеки, образующиеся при очистке никелевого анолита, также содержат мышьяк, поэтому при использовании для растворения кеков промывной кислоты весь мышьяк может быть сконцентрирован в одном продукте — фильтрате от выщелачивания кека. В соответствии с разработанной технологией основную часть железа извлекают из раствора после введения в него ионов хлора с помощью жидкостной экстракции, а меньшую часть (5–10 %) осаждают в отвальный железо-мышьяковистый кек, который направляется на захоронение.

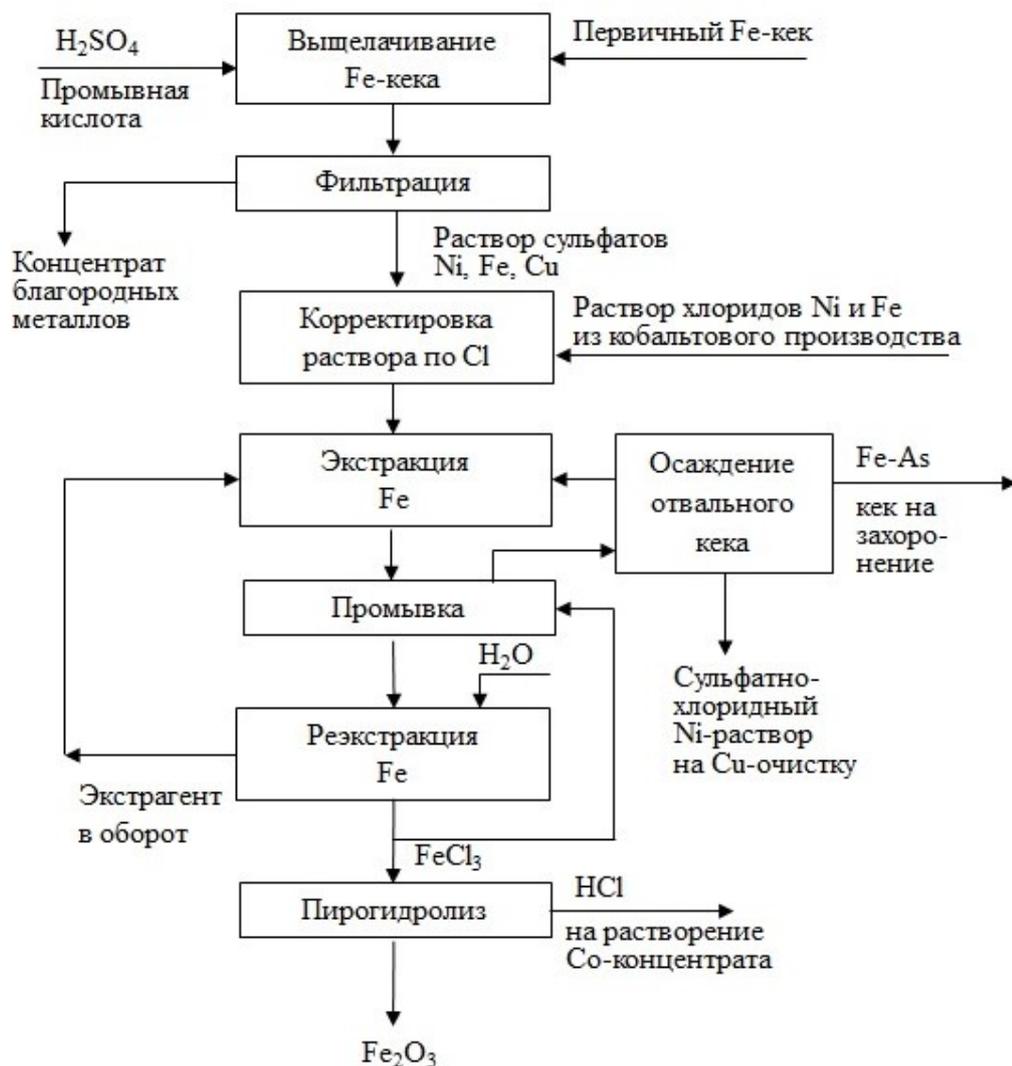


Рис. 34. Принципиальная технологическая схема экстракционной переработки железистых кеков с одновременной утилизацией промывной серной кислоты

После удаления всего железа раствор направляется в никелевое производство и перерабатывается совместно с основным потоком никелевого электролита. Внедрение данной технологии, основанной на совместной переработке двух видов отходов, позволило бы не только переработать железистые кеки по более эффективной гидрометаллургической схеме, обеспечивающей существенное снижение потерь благородных и цветных металлов, но и создать канал вывода мышьяка из медно-никелевого производства.

Однако утилизация ПК путем совместной переработки с другими видами отходов не позволяет сконцентрировать содержащиеся в них примеси редких и благородных металлов [275, 276], что хорошо видно на примере изучения распределения осмия при взаимодействии растворов с различными видами промежуточных продуктов (табл. 51).

Таблица 51

Распределение осмия при взаимодействии промывной кислоты с промпродуктами медно-никелевой технологии
($CO_{S_{исх}} = 8,6$ мг/л, $CH_2SO_4_{исх} = 498,0$ мг/л, $\tau = 1$ ч)

Реакционная смесь	$t, ^\circ C$	CH_2SO_4 или рН	ОВП, мВ	Распределение, %	
				раствор	твердая фаза
ПК + анодная пыль	80	100 г/л	450	92,2	–
ПК + железистый кек	80	200 г/л	750	79,5	–
ПК + кобальтовый кек	80	50 г/л	900	56,2	–
ПК + отвальный шлак	25	1,5		75,7	18,0
ПК + Na_2CO_3	25	2,0		35,9	64,0
ПК + СаО	25	2,0		38,6	57,1
ПК + СаО, глубокая нейтрализация	25	7,0		–	98,2

Обобщив экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в процессах, сопровождающихся в той или иной степени нейтрализацией кислоты, осмий распределяется между жидкой, твердой и газовой фазами в зависимости от химического состава пульпы и условий проведения процесса.

Таким образом, для предотвращения потерь редких и благородных металлов актуально создание технологий, обеспечивающих комплексную переработку растворов, при этом экономически целесообразно получение дополнительной товарной продукции.

Технологии комплексной переработки некондиционных сернокислых растворов условно можно разделить на два вида:

- основанные на регенерации серной кислоты;
- основанные на извлечении примесных элементов.

В настоящее время известно достаточно много способов переработки сернокислых растворов состава, аналогичного составу растворам мокрой газоочистки. Для регенерации кислоты из промышленных растворов, содержащих цветные металлы, опробованы и во многих случаях прошли укрупненные испытания электрохимические [277, 278], диализные [279], сорбционные [280–282] и экстракционные технологии [283–289].

С целью извлечения из растворов примесных элементов ранее предложено использовать диализ [290–292], осаждение и цементацию [293–304], сорбцию [248–251, 256–260, 305–310], при этом следует отметить, что применение экстракционных технологий, как обеспечивающих высокую комплексность использования сырья, является одной из очевидных тенденций в развитии экологически безопасных и эффективных технологий [89, 311–318].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана схема экстракционной переработки промывной серной кислоты от примесей, позволяющая очистить ее от вредных для основного производства цинка и железа и избирательно выделить осмий-рениевый продукт (рис. 35). Экстракцию проводили на вибрационных экстракторах колонного типа, разработанных в ИХТРЭМС КНЦ РАН [319], в качестве экстрагента применяли триалкиламин (ТАА), содержащий 5 об. % спиртов.

На первом этапе проводили грубую очистку от цинка и железа при концентрации кислоты не более 500 г/л и низкой концентрации Cl^- (4–5 г/л). Промывная кислота поступает в вибрационный колонный экстрактор предварительной очистки от примесей, где экстракция ведется при соотношении О:В = 1:10, 1:7. Насыщенная органика поступает в колонну реэкстракции, которая осуществляется слабым раствором серной кислоты с концентрацией 5–10 г/л при соотношении О:В = 1:1. В качестве реэкстрагента может быть использован любой сернокислый раствор с содержанием цинка менее 10 мг/л, хлора — менее 0,5 г/л. Реэкстракт поступает в реактор для осаждения примесей содой. Раствор фильтруется, полученный осадок, представляющий из себя смесь гидратов железа и цинка, промывается на фильтре раствором серной кислоты. По мере накопления в промывном растворе примеси удаляют, а фильтрат подается в контур производства серной кислоты.

Раствор из колонны грубой очистки от цинка с концентрацией цинка 10–20 % от первоначальной поступает в колонну экстракции рения и осмия. Экстракция ведется при соотношении О:В = 1:25 при повышенном содержании хлор-иона, после чего органическая фаза, насыщенная рением и осмием, поступает в колонну реэкстракции раствором NaOH 120 г/л при соотношении О:В = 10:1. Реэкстракт является первичным осмий-рениевым концентратом и направляется на дальнейшую переработку.

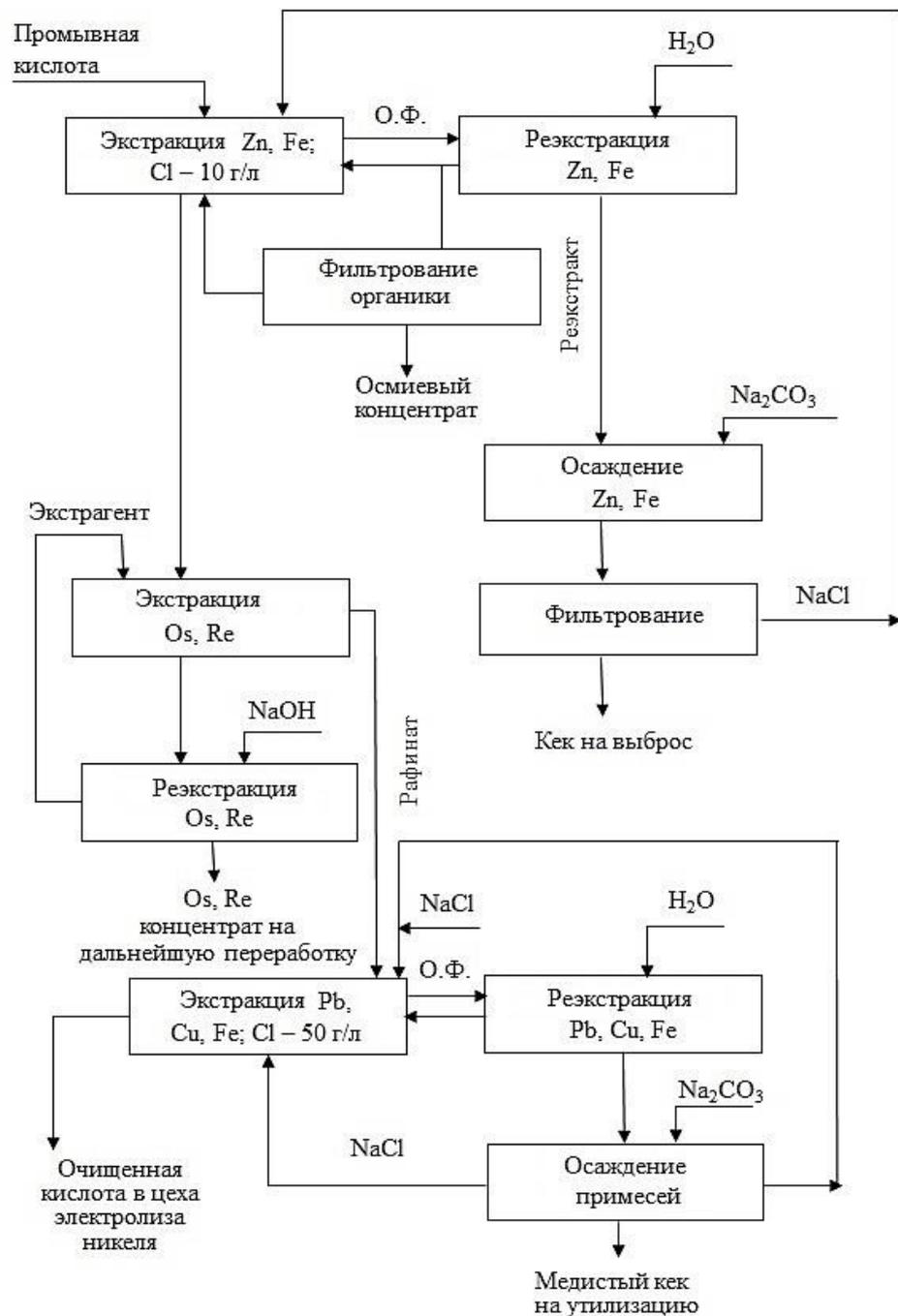


Рис. 35. Экстракционная технология очистки промывной кислоты от примесей

Испытания на полупромышленной установке показали возможность извлечения в органическую фазу до 82 % осмия и до 67 % рения — в зависимости содержания кислоты и хлорид-иона. Однако

учитывая, что степень извлечения осмия из сернокислых растворов промывной кислоты сильно зависит от его химического состояния, вопросам лабилизации инертных комплексов этого элемента посвящено значительное количество научных работ и технических решений.

Известен способ извлечения осмия, рения и мышьяка из промывной серной кислоты [312], согласно которому проводят обработку раствора газообразным хлором до обеспечения величины окислительно-восстановительного потенциала 900–1200 мВ, после чего вводят восстановитель для снижения значения окислительно-восстановительного потенциала до 750–820 мВ. В качестве восстановителя могут быть использованы исходный раствор промывной серной кислоты, растворы формальдегида, сульфита натрия или сульфата железа (II). Затем экстрагируют осмий и рений третичными аминами, в частности раствором три-*n*-октиламина в декане, с последующей реэкстракцией 8 %-м раствором гидроксида аммония. Степень извлечения осмия в реэкстракт составляет 64 %, рения — 99 %. Кроме того, совместно с осмием и рением извлекается 32 % мышьяка. Получаемый первичный концентрат является коллективным, так как содержит осмий, рений и мышьяк, которые далее необходимо разделять для получения индивидуальных концентратов.

Избирательное извлечение осмия из ренийсодержащей промывной кислоты предусмотрено в способе [314]. Результат достигается обработкой сернокислого раствора хлорсодержащим реагентом с окислением осмия, после чего проводят совместную экстракцию осмия и рения 10 %-м раствором триалкиламина в керосине при О:В = 1:5 и времени контакта фаз 5 мин, а затем термообработку полученного экстракта при 50–80 °С в течение 20–30 мин и его охлаждение. Реэкстракцию рения из раствора осуществляют 8 %-м раствором гидроксида аммония [314]. Осмийсодержащий экстракт возвращают на стадию экстракции осмия и рения и после многократного (до 10 раз) использования в обороте выводят из процесса в виде осмийсодержащего первичного концентрата, который направляют на переработку для извлечения осмия. Степень извлечения осмия в экстракт составляет 72,1 %, рения — 96,8 %, однако данный способ также предусматривает использование газообразного хлора.

Авторами разработан и запатентован способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты [320], где в качестве окислителя восстановленных форм осмия применяется гипохлорит натрия или кальция, что обеспечивает стабильное протекание процесса и способствует улучшению условий труда. Согласно способу, раствор промывной серной кислоты с концентрацией 300–700 г/л H₂SO₄ обрабатывают гипохлоритом натрия или кальция до обеспечения величины окислительно-восстановительного потенциала 800–1000 мВ для окисления осмия до Os(VIII) (рис. 36).



Рис. 36. Принципиальная схема избирательного извлечения осмия и рения из промывной кислоты

Далее последовательно осуществляют экстракцию осмия, затем — рения. Экстракцию осмия проводят с использованием в качестве экстрагента разбавителя на основе предельных углеводородов, в частности керосина или дизельного топлива, при соотношении О:В = 1:(5–25). Осмийсодержащий экстракт подвергают термообработке при 40–85 °С, выдерживают и фильтруют с получением твердофазного осмиевого концентрата. Для повышения концентрации осмия в экстракте возможен одно- или многократный возврат осмийсодержащего экстракта перед термообработкой на стадию экстракции.

Рений извлекают из рафината экстрагентом, содержащим 10–40 об. % третичных аминов при соотношении О:В = 1:(25–100). Полученный ренийсодержащий экстракт направляют на дальнейшую переработку для извлечения из него рения известными методами. Степень извлечения осмия из промывной кислоты составляет более 90 %, рения — 97–99 %.

Однако с учетом создавшихся в настоящее время условий образования промывной серной кислоты на комбинате «Североникель» и снижения содержания в растворах осмия и рения реализация описанных

выше схем, имеющих целью избирательное извлечение элементов, является нерентабельной. Практический интерес представляют технологии, обеспечивающие регенерацию серной кислоты и попутное извлечение ценных компонентов.

Для экстракционной регенерации серной кислоты ранее в качестве экстрагента предложено использовать алифатические спирты [287, 321].

Авторы [321] предлагают исходный сернокислый раствор, полученный путем смешения регенерируемого раствора и рафината, взятого в количестве до 80 % от общего объема, концентрировать упариванием до содержания серной кислоты не более 850 кг/м³, после чего охлаждать до температуры 17–45 °С.

После фильтрования раствор смешивают с органическим растворителем в виде алифатических спиртов и осуществляют экстракцию серной кислоты. В качестве алифатических спиртов используют спирты с числом атомов углерода C₇–C₁₂, преимущественно 2-этилгексанол, октанол-1, октанол-2 или их смеси. Экстракцию осуществляют на 3–6 ступенях при объемном соотношении органической и водной фаз О:В не более 5:1 до концентрации серной кислоты в рафинате 280–360 кг/м³. Реэкстракцию ведут на 2–5 ступенях с использованием в качестве реэкстрагента очищенной воды, конденсата от упаривания исходного раствора или раствора очищенной серной кислоты вплоть до содержания серной кислоты в реэкстракте 500 кг/м³, который также может использоваться в действующем производстве или направлен на получение товарной серной кислоты.

Согласно способу [287], в промывных башнях мокрой газоочистки происходит предварительное концентрирование растворов за счет испарения до содержания серной кислоты 400–650 г/л, затем проводят экстракцию кислоты с использованием вторичного октилового спирта, что позволяет получить после реэкстракции раствор серной кислоты, содержащий микропримеси никеля и меди, который может использоваться в никелевом производстве.

Изучение распределения осмия в схеме регенерации серной кислоты из ПК (рис. 37), показало, что при использовании в качестве экстрагента октилового спирта в органическую фазу, помимо серной кислоты, переходит 60–65 % осмия, однако концентрирования осмия не происходит вследствие его высокой степени извлечения в водный реэкстракт вместе с серной кислотой.

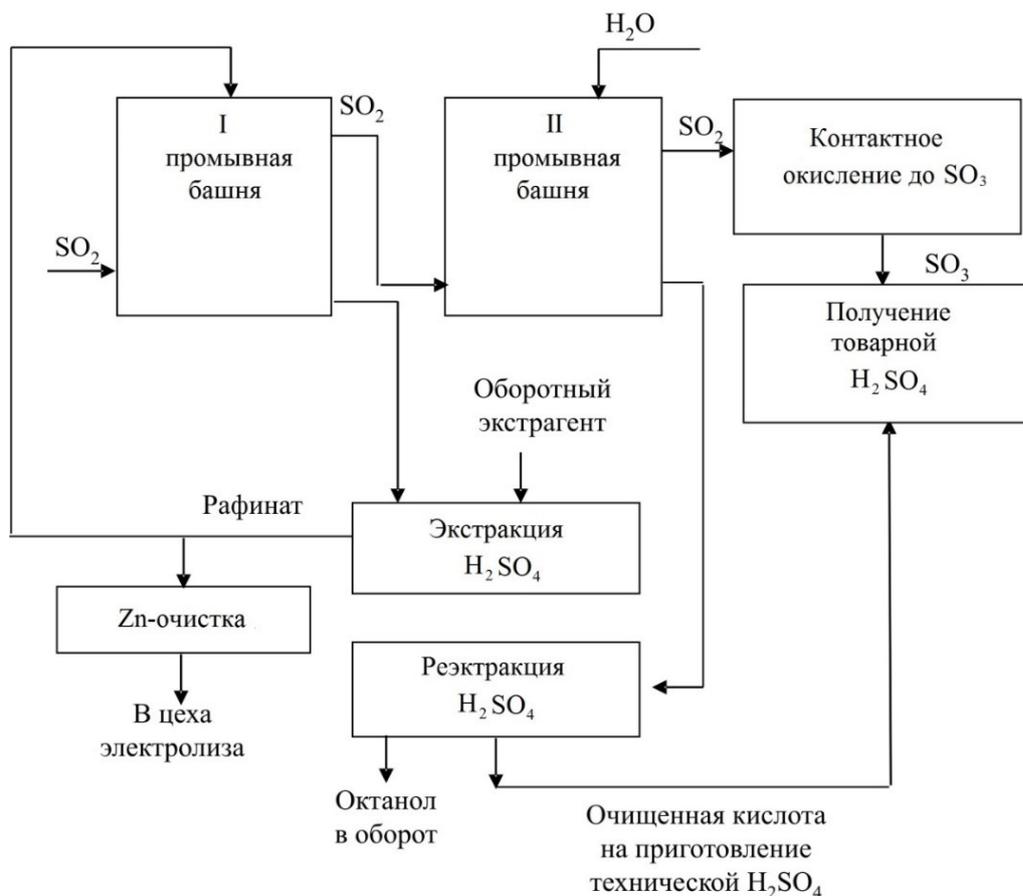


Рис. 37. Схема экстракционной переработки промывной кислоты с использованием октанола

Исходя из того, что амины обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рению [152], а также способны экстрагировать различные формы осмия, авторами предложено использовать для экстракции осмия и рения из ПК бинарные смеси, состоящие из октанола и третичных аминов, а для обеспечения извлечения серной кислоты из раствора поддерживать высокое содержание октанола в смеси.

На модельных растворах, содержащих восстановленные формы осмия, были испытаны три смеси в цикле экстракция-реэкстракция. Смеси содержали октанол-2 с добавлением 20–30 об. % ТиОА, ТАА или вторичного амина марки «Даймин». Установлено, что степень извлечения осмия смесью, содержащей третичный амин разветвленного строения, несколько выше, чем в случае применения ТАА и вторичного амина, хотя эффективность извлечения осмия всеми опробованными экстрагентами соизмерима (табл. 52).

Таблица 52

Экстракция осмия бинарными экстрагентами
($CO_{\text{осм}} = 11,2$ мг/л, $CH_2SO_4 = 400$ г/л, О:В = 1:5, $\tau = 15$ мин)

Экстракционная смесь	ЕОs, %	Степень реэкстракции водой, %
Октанол-2 + ТиОА	88,2	< 1
Октанол-2 + ТАА	86,3	< 1
Октанол-2 + Даймин	85,0	18,6

В укрупненном лабораторном масштабе смесь 30 об. % ТиОА в октанол-2 была опробована для извлечения Os и Re из реального раствора ПК комбината «Североникель», содержащего 680 г/л H_2SO_4 , 8,6 мг/л Os, 10,0 мг/л Re и 2,5 г/л Cl⁻. В результате проведения экстракции при О:В = 1:1 степень извлечения осмия составила 75 %. Проведение последующей водной реэкстракции позволило извлечь из смеси 68 % серной кислоты, при этом в реэкстрактах обнаружено только 0,2 мг/л Os и 0,1 мг/л Re. Таким образом, осмий и рений может быть сконцентрирован в экстрагенте при многократном использовании его в цикле экстракция-реэкстракция. Использование смеси ТиОА и октанола обеспечивает более высокое извлечение серной кислоты, чем октанол, несмотря на то, что алифатические спирты обычно в значительной степени подавляют экстракционную способность аминов [322]. Это связано с тем, что при концентрации серной кислоты более 450 г/л экстракционной способностью обладает как амин, так и спирт. При снижении концентрации кислоты ее извлечение происходит в основном за счет взаимодействия с солью третичного амина с образованием нескольких видов комплексов. Причем в соответствии с работой [323], в зависимости от состава комплекса введение в смесь спирта может как снижать экстракционную способность амина, так и увеличивать ее.

Механизм экстракции хлоридных комплексов осмия бинарной смесью октанола и амина достаточно сложен. Для его объяснения следует учитывать, что при контакте с серной кислотой амин переходит в сульфатную форму. При этом перевод соли амина в исходную форму возможен при обработке экстракционной смеси NaOH. В случае извлечения кислоты обратным экстрагентом ее экстракция происходит только за счет протекания реакции присоединения, которую для ТиОА можно записать в виде уравнения

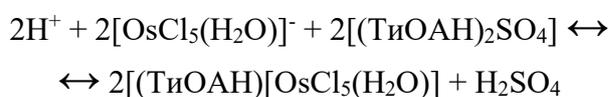


На экстракцию серной кислоты существенное влияние оказывает ее исходная концентрация в растворе. При концентрации кислоты в равновесной водной фазе до 3 моль/л третичный амин, вероятнее всего, находится в виде смеси $(\text{TiOAH})_2\text{SO}_4$ и $(\text{TiOAH})\text{HSO}_4$. Дальнейшее взаимодействие последнего соединения с избытком кислоты приводит к образованию бисульфата амина:



в виде которого состоит весь экстрагент при поддержании равновесной концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 > 4$ моль/л.

В связи с этим при высокой кислотности раствора для аквахлороосмата реакция взаимодействия с амином, протекающая, согласно работе [225], по внешнесферному механизму имеет вид:



В действительности при использовании бинарной смеси состав образующихся соединений еще более сложен, так как они могут содержать еще и молекулы спирта. По-видимому, высокая кислотность растворов и значительное содержание ионов хлора способствуют образованию хорошо экстрагируемых форм осмия — $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и OsCl_6^{2-} , так как эти соединения не содержат гидроксильных групп. Высокая исходная концентрация H_2SO_4 является также благоприятным фактором для повышения эффективности ее извлечения смесью, содержащей значительные количества октанола. При концентрации серной кислоты свыше 400 г/л начинает проходить эффективная экстракция кислоты спиртом, причем концентрация кислоты в октанольных экстрактах значительно возрастает с увеличением кислотности растворов.

Обработка экстрактов водой приводит, в первую очередь, к реэкстракции кислоты из спирта, а затем из амина. При этом осмий и рений преимущественно остаются в органической фазе.

При реэкстракции щелочью рений переходит в раствор и находится в нем, как и в кислой среде, в виде перренат-иона. Осмий при этом также извлекается с образованием в растворе гидроксо- и аквагидроксокомплексов $\text{Os}(\text{IV})$, точный состав которых неизвестен. В связи с тем, что коэффициент распределения для осмия и рения значительно выше, чем для других микропримесей, в отсутствие большого избытка хлора примеси не проявляют существенного конкурирующего действия и эти элементы могут быть селективно извлечены из ПК.

Проведенные укрупненные испытания на каскаде лабораторных экстракторов показали, что применение для экстракционной переработки смеси октанол-2 + ТиОА позволяет не только извлечь из раствора более 70 % кислоты, но и сконцентрировать в щелочном реэкстракте большую часть осмия и рения [324, 325].

В ходе испытаний содержание рения в реэкстрактах составляло менее 0,1 мг/л, а содержание осмия в начальный период не превышало 0,2 мг/л, однако по мере накопления этого элемента в органической фазе оно увеличивалось. При достижении концентрации осмия в водном реэкстракте 0,59 мг/л был проведен анализ оборотного экстрагента на осмий и рений. Найдено 13,5 мг/л осмия и 22,5 мг/л рения, что подтверждает возможность их концентрирования при экстракции серной кислоты. Распределение серной кислоты по ступеням экстракционного каскада представлено в табл. 53.

Таблица 53

Распределение H_2SO_4 по ступеням экстракционного каскада
($CO_{S_{исх}} = 4,4$ мг/л, $CR_{e_{исх}} = 6,0$ мг/л, $CH_2SO_4 = 450$ г/л, $O:B = 6:1$)

Номер ступени экстракционного каскада	Содержание H_2SO_4 , г/л		Номер ступени экстракционного каскада	Содержание H_2SO_4 , г/л	
	в. ф.	о. ф.		в. ф.	о. ф.
1	251,1	17,3	5	410,6	44,6
2	332,0	25,8	6	239,3	17,6
3	404,8	49,2	7	74,9	11,3
4	512,7	75,6	8	27,9	9,4

Примечание: в. ф. и о. ф. — водная и органическая фаза соответственно.

Максимальная концентрация H_2SO_4 в экстрагенте в принятых условиях составила 75,6 г/л и была определена в органической фазе четвертой ступени на входе ПК. Из разреза также видно, что основная масса кислоты из насыщенной органической фазы извлекается на первых двух ступенях каскада реэкстракции, а на следующих она существенно ниже. Однако четырех ступеней оказалось достаточно для обеспечения высокой степени извлечения осмия оборотным экстрагентом, при использовании которого достигается извлечение из раствора большей части кислоты с получением рафинатов с концентрацией H_2SO_4 менее 300 г/л. Увеличение соотношения фаз и количества ступеней экстракции, очевидно, может способствовать еще более высокому извлечению серной кислоты.

Соответствующий разрезу анализ рафината и реэкстракта на примеси, а также степень извлечения элементов в реэкстракт с учетом изменения объемов фаз представлены в табл. 54.

Таблица 54

Содержание элементов и серной кислоты в продуктах экстракционной переработки ПК и степень их извлечения в очищенную кислоту ($CO_{\text{снх}} = 4,4$ мг/л, $CR_{\text{снх}} = 6,0$ мг/л, $CH_2SO_4 = 450$ г/л, О:В = 6:1)

Элемент, соединение	Содержание, г/л		Степень извлечения в реэкстракт, %
	рафинат	реэкстракт	
Ni	3,6	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,2
Fe	$5,4 \cdot 10^{-1}$	0,050	13,5
Cu	1,5	0,046	4,3
Zn	0,027	0,021	54,5
As	0,034	0,75	76,3
Re	$< 0,2 \cdot 10^{-3}$	$< 0,1$ мг/л	$< 1,0$
Os	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	8,4
H ₂ SO ₄	251,1	410,6	73,5

Как видно из таблицы, степень извлечения элементов в реэкстракт связана не с уносом исходного раствора, а зависит главным образом от природы элемента. Наиболее высокая степень извлечения, сравнимая с серной кислотой, наблюдается для мышьяка, несколько ниже переход в реэкстракт цинка. Извлечение же основных примесей ПК — меди и никеля в очищенную кислоту составляет менее 5 %, поэтому реэкстракт может быть использован в дальнейшем для приготовления медного электролита или при производстве технической серной кислоты, где содержание мышьяка не нормируется [326]. При необходимости мышьяк может быть дополнительно удален из кислоты экстракцией с использованием различных видов экстрагентов [327, 328].

Для дополнительного концентрирования осмия и рения на каскаде экстракторов переработано более 20 л раствора, после чего в реэкстракте обнаружено 0,83 мг/л осмия и менее 0,1 мг/л рения, что указывает на концентрирование этих элементов в органической фазе. Для проведения испытаний противоточной реэкстракции осмия и рения использовали четыре ступени того же каскада, что и в случае извлечения кислоты. Перед щелочной реэкстракцией Os и Re органическая фаза была дополнительно

промыта водой. Для извлечения осмия и рения и одновременного их концентрирования рекстракцию вели при О:В = 5:1, в результате чего был получен щелочной рекстракт, содержащий 0,1 г/л осмия и 0,3 г/л рения. При этом концентрация осмия в рекстракте изменялась по ступеням каскада следующим образом, мг/л: I — 105,3; II — 25,1; III — 17,3; IV — 9,6.

Содержание рения в рекстракте четвертой ступени составило менее 1 мг/л. Из полученных результатов следует, что практически весь рений и большая часть осмия извлекается из экстрагента за четыре ступени рекстракции. Более глубокую рекстракцию осмия проводить нецелесообразно, так как экстрагент является обратным.

На основании проведенных исследований предложена схема комплексной переработки промывной серной кислоты, где экстракционная регенерация H_2SO_4 из промывной кислоты проводится с помощью 10 %-го раствора третичных аминов в керосине, содержащего 5 об. % октанола или ТБФ, которые вводятся в качестве модификаторов (рис. 38).

Эксперименты по разделению осмия и рения в рекстракте проводили с использованием модельных растворов 3М NaOH, содержащих 98 мг/л осмия и 800 мг/л рения. Известен прием разделения осмия и рения, основанный на дистилляции осмия из щелочных сред [261, 329], однако эксперименты показали, что из щелочного рекстракта глубокого извлечения осмия не происходит даже при кипячении раствора.

Кроме того, в этих условиях наблюдается отгонка значительной части воды и потери до 20 % рения, в связи с чем предложено подвергать раствор предварительной нейтрализации и подкислению. Нейтрализация и последующее подкисление Os-Re рекстрактов приводит к образованию сернокислых растворов Re(VII) и Os(IV), а селективное отделение осмия обеспечивается различной летучестью их высших оксидов (для OsO_4 температура кипения составляет 131 °С, для Re_2O_7 — 359 °С) [261].

Дистилляция осмия в присутствии окислителей из сернокислого сульфатного раствора обеспечивает в течение часа извлечение 99 % осмия. Рений при этом практически нацело остается в исходном растворе. Использование для улавливания паров OsO_4 раствора KOH позволило сконцентрировать в щелочном растворе весь осмий, а после введения восстановителя (этанола) выделить осмий из раствора в виде соли состава $K_2[OsO_2(OH)_4]$.

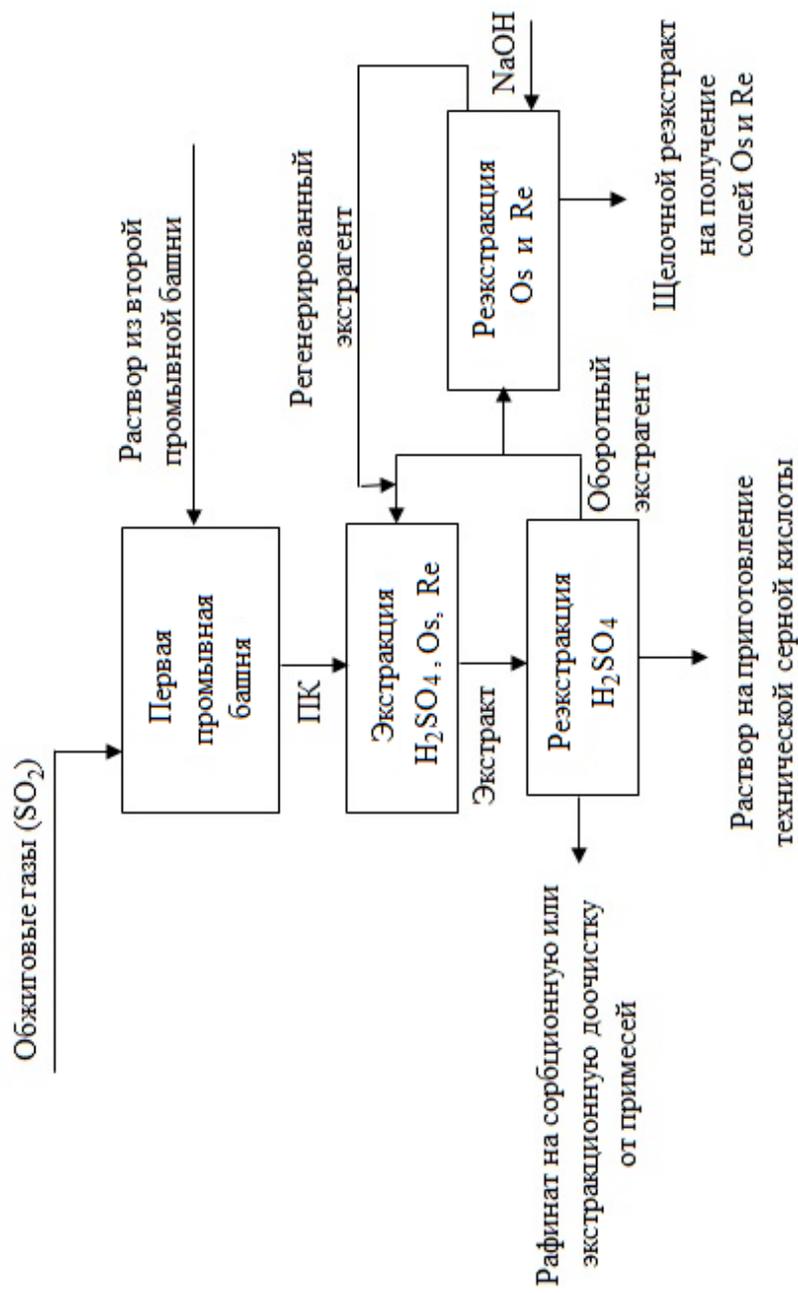


Рис. 38. Схема переработки промывной кислоты с полутным извлечением осмия и рения

В качестве окислителя могут быть использованы перекисные соединения щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), перекись водорода, диоксид марганца и др. После дистилляции концентрирование рения может осуществляться методами сорбции или экстракции с последующим получением из элюатов или реэкстрактов перрената аммония (рис. 39). В простейшем случае рений может быть выделен из кислого сульфатного раствора в виде гептасульфида рения [329].

В промышленном масштабе экстракционная переработка ПК может быть реализована на различных видах экстракционного оборудования. Аппаратурная схема с использованием колонных аппаратов на стадии экстракции и реэкстракции H_2SO_4 и экстракторов смесительно-отстойного типа для реэкстракции осмия и рения представлена на рис. 40.

В соответствии со схемой отфильтрованная от взвеси ПК из первых промывных башен поступает в бак-накопитель (1), а затем из него насосом подается на экстракцию. Извлечение кислоты, осмия и рения проводится в двух насадочных колоннах (3, 4). Первая колонна залита экстрагентом из бака (2), и в нее дозировочным насосом непрерывно подается ПК. После экстракции рафинат сливается в емкость 11 и затем насосом перекачивается в передвижную емкость или на доочистку от цинка на действующей сорбционной установке.

Экстракт из колонны (3) самотеком сливается в насадочную колонну (4), куда противотоком из системы подается технологическая вода. После промывки сернокислый реэкстракт поступает на приготовление технической серной кислоты. В случае, когда отсутствует необходимость производства очищенной серной кислоты, вторая колонна может работать в качестве промывного аппарата, и тогда кислая промывка направляется в оборот и сливается в емкость (1).

После нескольких циклов экстракции-реэкстракции серной кислоты промытый осмий-рениевый реэкстракт самотеком поступает в каскад экстракторов смесительно-отстойного типа, состоящий из четырех ступеней (5–8).

Реэкстрагирующий раствор из емкости (9) подается через ротаметр в экстрактор (8). Органическая фаза после извлечения Os и Re вытекает из каскада через экстрактор (8) и сливается в бак с обратным экстрагентом. Щелочной реэкстракт сливается самотеком в приемную

емкость (10), которая затем транспортируется в специализированный цех, где проводятся работы с драгметаллами и, в частности, находится установка по получению осмата калия.

Производство солей рения, имеющих высокую ценность, также следует проводить в условиях специализированного цеха.

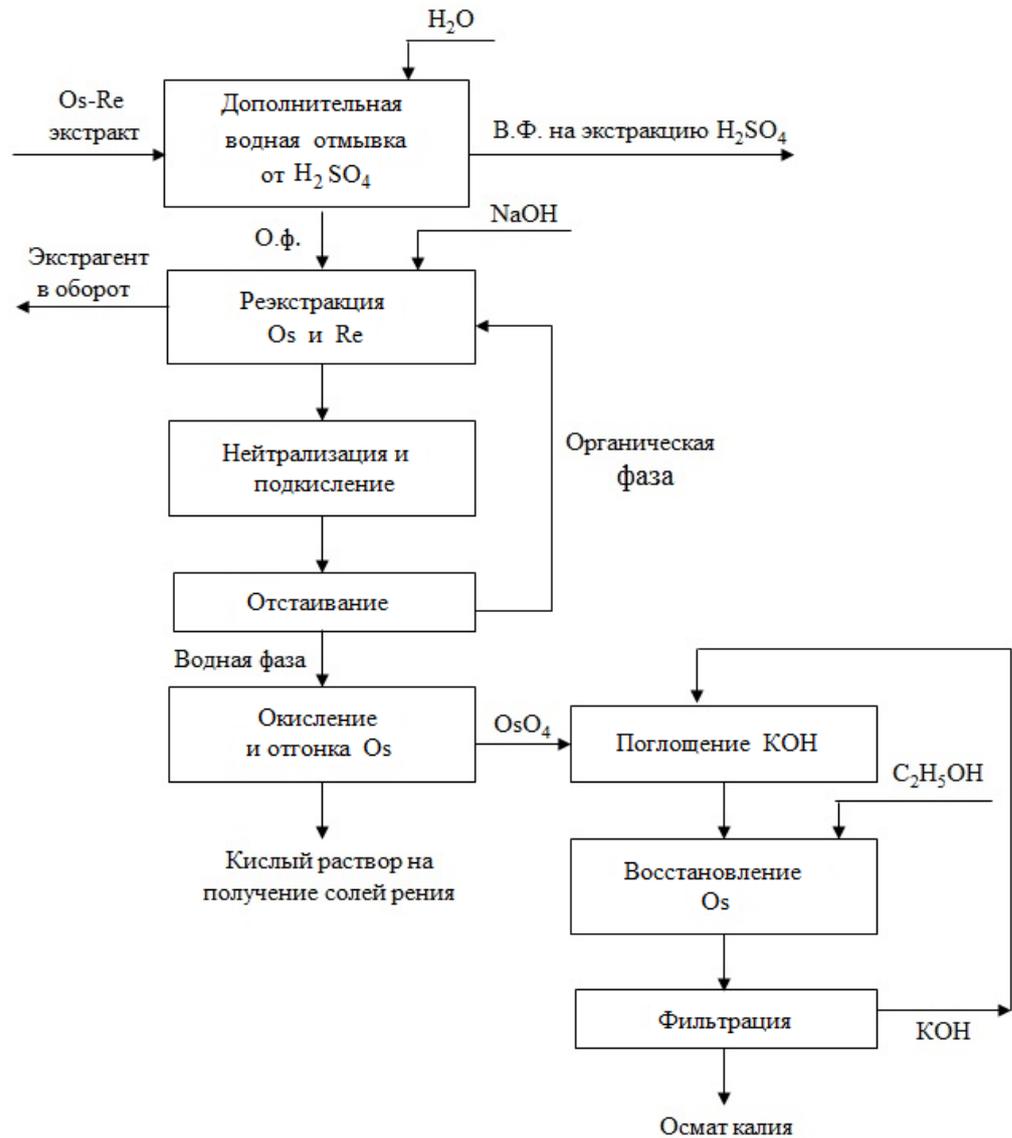


Рис. 39. Принципиальная схема переработки осмий-рениевого реэкстракта

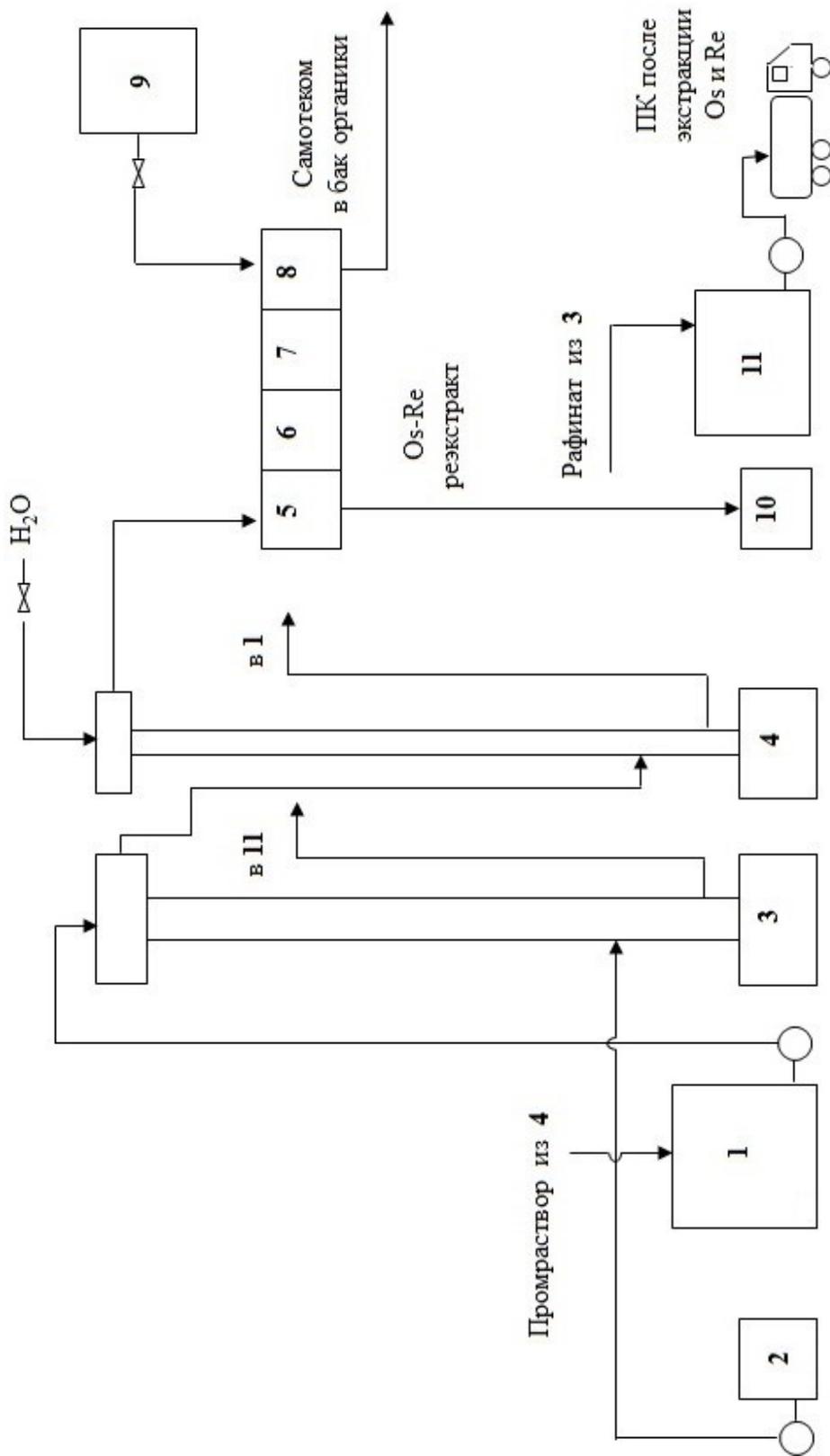


Рис. 40. Аппаратурная схема переработки промывной серной кислоты комбината «Североникель»

На основании испытаний разработан технологический регламент [330], согласно которому готовой продукцией технологии являются:

1. Осмат калия, $K_2[OsO_2(OH)_4]$, содержащий не менее 48 мас. % осмия.
2. Перренат аммония (аммоний ренийоокислый) марки AP-1, согласно ГОСТ 31411-2009.
3. Кислота серная техническая, согласно ГОСТ 2184-2013.

Продуктом технологии также является рафинат, образующийся после извлечения части серной кислоты, осмия и рения, который может быть использован при совместной переработке отходов и промпродуктов медно-никелевой технологии.

2.5. Совместная переработка газоходных конденсатов и промывной серной кислоты комбината «Североникель»

В последние годы в связи с повышением требований к экологической безопасности производств, крайне актуальным стал вопрос утилизации сильноокислых конденсатов (ГК), объемы которых не столь значительны, как объемы ПК, но при этом они характеризуются высокой кислотностью и повышенным содержанием селена (табл. 43, 44). Следует отметить, что сведений о переработке подобных продуктов в литературных источниках не найдено.

Одним из вариантов утилизации ГК может являться их использование в технологии после предварительной очистки по аналогии с промывной серной кислотой. Однако во избежание превышения допустимого содержания селена в технологических растворах электролиза, важной задачей является глубокое извлечение селена. В то же время организация извлечения селена важна и с точки зрения получения дополнительной товарной продукции. Это обусловлено долгосрочными факторами, такими как переход на новые технологии меди, где основной источник получения селена — шламы электролиза не образуются, а также новыми возможностями применения селенсодержащих соединений и ростом востребованности этого элемента на мировом рынке [331].

Исследовано поведение селена при вовлечении ГК в экстракционную переработку промывной кислоты по схеме, представленной на рис. 38. На модельных растворах изучено распределение селена в случае применения октанола-2 и его смеси с ТАА (30 об. %) и установлено, что концентрирования селена ни в одной из фаз не происходит. При снижении концентрации кислоты степень извлечения селена в органическую фазу

уменьшается и резко возрастает при увеличении концентрации элемента в растворе. Максимальная степень извлечения, в том числе и из реальных растворов газоочистки, не превысила 45 %, около 30 % Se, содержащегося в органической фазе, переходит в сернокислый реэкстракт, что свидетельствует о его перераспределении по фазам.

При использовании в качестве экстрагента алифатических спиртов, помимо недостаточной степени извлечения элемента из раствора (не более 40 %), процесс осложняется восстановлением оставшегося в водной фазе Se(IV) до элементарного состояния. Таким образом, рассмотренные экстрагенты не позволяют эффективно сконцентрировать селен при переработке объединенных растворов ПК и ГК.

Вследствие склонности к восстановлению растворенных форм селена до элементарного состояния, особенно при высоком содержании элемента в растворе, очевидно, что извлечение не только экстракционными, но и сорбционными методами с большой долей вероятности будет сопровождаться этим нежелательным эффектом образования твердой фазы, в связи с чем необходима организация предварительного извлечения селена перед экстракционной переработкой раствора.

Широкое распространение для извлечения селена из производственных сернокислых растворов получили осадительные методы, в том числе цементационное вытеснение медью, железом или цинком [195, 211, 212, 332–335].

С целью глубокого обесселенивания растворов промывной кислоты и газоходных конденсатов опробовано извлечение селена из растворов с различными содержаниями серной кислоты и хлорид-иона восстановлением и цементацией. В качестве восстановителя использовали сульфит натрия, цементацию проводили на медьсодержащих промпродуктах, образующихся на комбинате «Североникель».

Для предварительной оценки возможности совместной переработки раствор сильноокислого конденсата и промывной серной кислоты медной ветки объединили в объемном соотношении 1:1 и снизили концентрацию серной кислоты путем разбавления водой. В результате количество осадка значительно увеличилось, после чего он был отфильтрован на вакуум-фильтре и промыт водой. Затем фильтрат дополнительно обработали восстановителем — сульфидом натрия, полученный осадок также отфильтровали и промыли водой. Химический состав растворов и полученных осадков представлен в табл. 55.

Содержания серной кислоты и элементов
при отделении селенистой фазы из объединенных растворов
промывной кислоты и газоходных конденсатов

Вид продукта	Содержание, г/л или %				
	H ₂ SO ₄	Ni	Zn	Fe	Cu
ГК	1312,7	1,92	0,03	0,36	0,48
ПК	730,0	22,0	0,42	11,00	18,03
Объединенный раствор	512,2	28,0	0,06	10,0	16,04
Твердая фаза осаждения	–	15,0	< 0,01	0,22	0,63
Твердая фаза восстановления	–	24,0	< 0,01	0,34	0,45
	Pb	As	Se	Os	Re
ГК	< 0,01	5,4	12·10 ⁻³ + взвесь	31·10 ⁻³	< 5,00·10 ⁻³
ПК	0,83	0,85	< 10,0·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	< 5,00·10 ⁻³
Объединенный раствор	0,01	1,00	1,6·10 ⁻³	0,3·10 ⁻³	< 5,00·10 ⁻³
Твердая фаза осаждения	2,90	< 0,01	42,4	0,13	0,02
Твердая фаза восстановления	0,5	< 0,01	10,3	< 0,01	< 5,00·10 ⁻³

Как видно из таблицы, твердая фаза, образовавшаяся при смешивании растворов, содержит более 40 % селена, однако полного его осаждения не происходит; осадок, полученный в результате дополнительного восстановления, также содержит более 10 % селена. Изучение осадков методом рентгенофазового анализа после водной отмывки показало, что основными фазами в них являются элементарный селен и сульфат свинца, идентифицирована также сульфатная никелевая фаза. Вероятно, введение восстановителя в систему с высоким солевым фоном цветных металлов приводит к их соосаждению с селенистым осадком. Так как селен осаждается из сернокислого раствора в модификации так называемого аморфного красного селена — очень мелкодисперсного тонкого порошка, его отмывка от примесей достаточно проблематична. Сульфаты цветных металлов поступают в объединенный раствор с раствором ПК, в конденсатах их содержание незначительно. В то же время содержание селена в растворе промывной серной кислоты находится на границе предела определения, так как основное его количество выпадает в селенистые шламы.

Таким образом, промывная кислота в данном случае играет роль раствора для корректировки кислотности сильноокислых конденсатов. Однако Na_2SO_3 не является технологически приемлемым реагентом, так как вспенивается и быстро «срабатывается» в сернокислых растворах, его применение требует высокого расхода, дозированной подачи и не обеспечивает эффективного осаждения селена. Несмотря на то, что степень извлечения селена из модельных растворов при оптимальных условиях и 10-кратном расходе реагента достигала 98 %, остаточное его содержание составляло 4–20 мг/л. Более глубокое извлечение селена достигается методом цементации на металлической меди (табл. 56).

Таблица 56

Остаточное содержание селена после восстановления и цементации из объединенных растворов газоочистки ($C_{\text{Se}} = 2,07$ г/л, Т:Ж = 1:20, $t = 70$ °С, $\tau = 1$ ч)

Концентрация H_2SO_4 , г/л	Остаточное содержание селена в растворе, мг/л			
	восстановление Na_2SO_3		цементация на Cu	
	$\text{Cl}^- = 0$ г/л	$\text{Cl}^- = 10$ г/л	$\text{Cl}^- = 0$ г/л	$\text{Cl}^- = 10$ г/л
100	20,1	4,2	10,0	1,0
300	4,5	3,0	4,4	1,0
500	4,3	3,0	2,1	1,5
700	4,9	3,5	2,0	2,4
900	6,9	6,8	4,0	4,6

Изучение влияния расхода реагента, температуры, продолжительности процесса, кислотности, содержания хлор-иона и иона меди в растворе позволило определить оптимальные параметры процесса, при которых степень извлечения селена за один час превысила 99 %, а его остаточное содержание составило 1–2 мг/л.

Повышение концентрации серной кислоты более 700 г/л сопровождалось снижением степени извлечения селена, которая при 900 г/л и выше составляла менее 50 %.

Рентгенофазовый анализ осадков показал преимущественное присутствие в осадке восстановления элементарного селена, а в цементном осадке — селенида меди (I), причем наиболее мелкие фракции содержали до 90 % этого соединения. Также установлено, что длительное

взаимодействие осадка с сернокислым раствором в присутствии кислорода воздуха приводит к протеканию вторичных процессов с образованием в осадках элементарного селена.

Укрупненные лабораторные испытания с использованием промывной серной кислоты сернокислотного отделения комбината «Североникель» и газоходных пульп, а также промышленные испытания подтвердили возможность глубокого извлечения селена цементацией на медьсодержащем реагенте с корректировкой кислотности растворов в процессе их смешивания (табл. 57, 58).

Таблица 57

Результаты промышленных испытаний процесса цементации селена из газоходных конденсатов ($t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 12\text{ ч}$)

Реагент	Содержание		
	H ₂ SO ₄ , г/л	Se _{исх} , г/л	Se _{ост} , мг/л
Сульфит натрия	870	2,4	1800
Медная стружка	140	0,49	1,5
	312	0,98	0,7
	530	1,61	0,8
	747	2,45	0,8
	1473	4,90	4000
Цементная медь	575	1,54	0,3
	685	2,1	0,1
	838	2,45	0,2
	1035	3,23	0,8

Таблица 58

Результаты промышленных испытаний процесса цементации селена из растворов газоочистки ($t = 50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 13\text{ ч}$)

Исходный раствор	Содержание в исходном растворе, г/л			Содержание в фильтрате, г/л	
	H ₂ SO ₄	Cl ⁻	Se	Cl ⁻	Se
ПК	181	0,66	$2 \cdot 10^{-3}$	0,2	$0,1 \cdot 10^{-3}$
ПК + ГК	468	1,1	$22 \cdot 10^{-3}$	0,09	$0,33 \cdot 10^{-3}$
ПК + ГК	342	1,0	3,7	0,1	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Независимо от исходного содержания селена остаточное содержание в растворах при оптимальных условиях не превысило 0,8 мг/л. Полученные цементные осадки содержали 30–48 % Se (преимущественно в форме селенида меди (I)), также подтверждено протекание вторичных реакций образования элементарного селена при длительном взаимодействии цементата с сернокислым раствором.

Очищенные от селена растворы могут быть направлены на экстракционную переработку, а также на использование в технологических циклах электроэкстракции и электрорафинирования металлов. Следует отметить, что цементационная очистка растворов обеспечивает удаление 30–90 % Cl^- путем его осаждения в виде хлорида меди (I). Это важно не только в случае экстракционной переработки очищенных растворов, так как повышенные содержания Cl^- способствуют соэкстракции цветных металлов с серной кислотой, но и при использовании растворов в основной технологии меди [336–338].

Так как в ходе проведения исследований установлено, что снижение кислотности растворов при их смешивании приводит к восстановлению селена и появлению твердофазной взвеси; кроме того, в некоторых видах конденсатов твердая фаза присутствует изначально, в связи с чем в схему введена дополнительная операция фильтрования объединенной пульпы (рис. 41).

В результате при переработке объединенных растворов промывной кислоты и газоходных конденсатов образуются два вида селеновых концентратов, один из которых содержит селен в форме элементарного (5–45 мас. % Se), другой — преимущественно в виде селенида меди (II). Осадки могут быть переработаны с другими селенсодержащими продуктами в соответствии с их фазовым составом, в частности, продукт на основе элементарного селена — совместно с селеновыми кеками по схеме, представленной в разделе 2.6.

Дополнительно изучено распределение осмия в процессах очистки растворов различной кислотности от селена методами осаждения и цементации на медьсодержащих реагентах и обнаружено, что в остаток фильтрования переходит 10–15 % осмия, а при восстановлении серосодержащим реагентом — до 35 %. Полученные осадки содержали 0,13–1,3 мас. % осмия, и они могут быть рассмотрены в качестве осмийсодержащего концентрата. Однако известные методы разделения селена и осмия являются многоступенчатыми и затратными [339–343]. Например, в ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»» разработана технология

получения селективного осмиевого концентрата из селенистых кеков, включающая предварительное обогащение с получением первичного осмиевого концентрата и последующую отгонку из него осмия, улавливание тетраоксида, осаждение осмия и получение селективного концентрата, содержащего до 70 % этого металла [340].

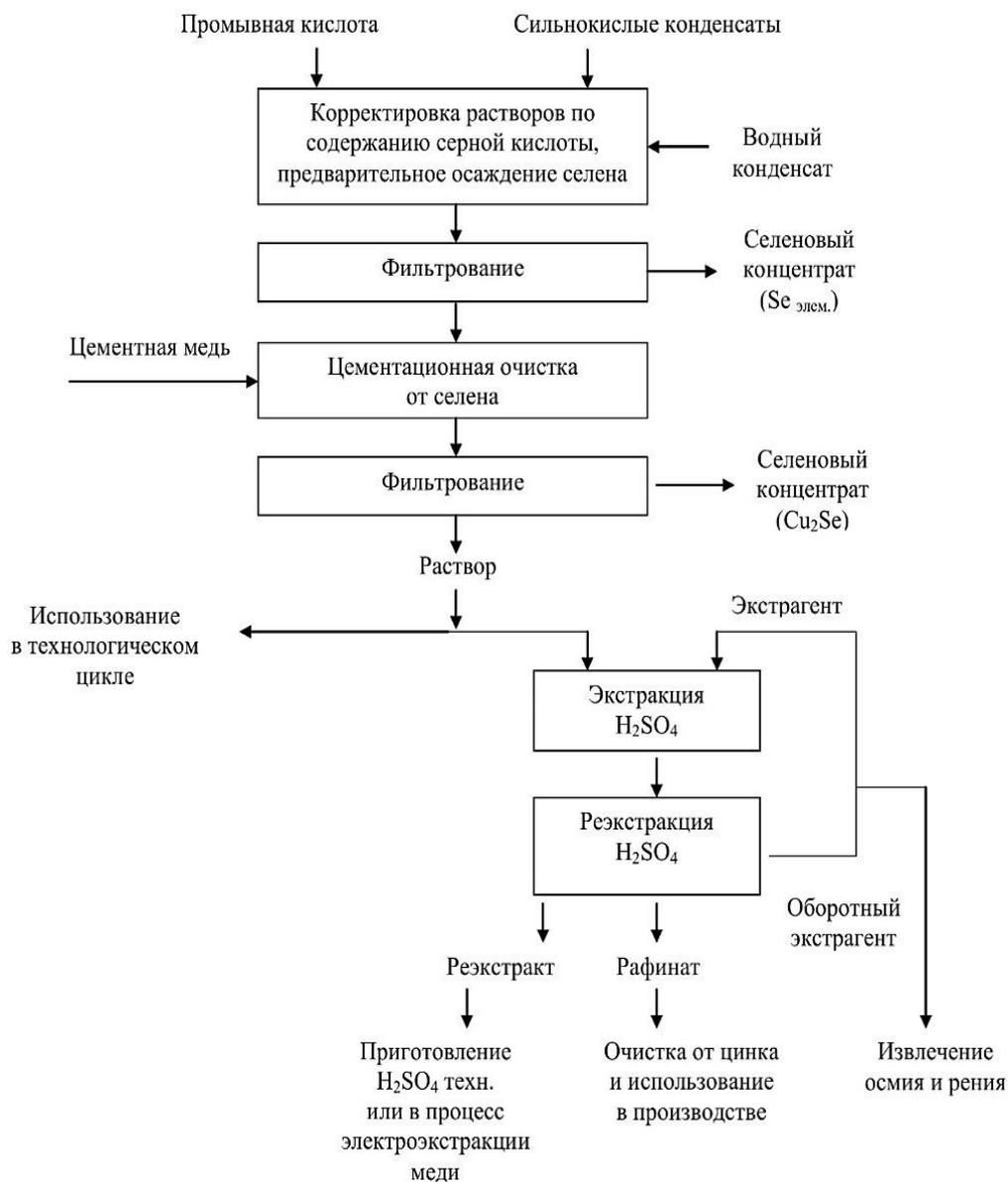


Рис. 41. Принципиальная технологическая схема совместной переработки промывной кислоты и газоходных конденсатов

Осмий и селен могут быть разделены путем выщелачивания селена растворами NaOH и Na₂SO₃, а также методом низкотемпературной сульфатизации, который состоит в «разварке» селенового кека в концентрированной серной кислоте и отгонке элементарного селена из остатка в инертной атмосфере, после чего получается остаток, содержащий до 20 % осмия. Очевидно, что индивидуальная переработка осадка с целью извлечения осмия не является целесообразной, так как объемы осадков в данном случае незначительны. При необходимости рецилинг осмия также, как и селена, может быть обеспечен путем переработки осадков в одном из пирометаллургических процессов основной технологии, где эти элементы будут возгоняться и улавливаться в системе газоочистки.

В настоящее время процесс глубокой очистки сернокислых растворов от селена методом цементации реализован в металлургическом цехе комбината «Североникель», после чего очищенные растворы используются в основной технологии. Это позволило существенно снизить объемы сбрасываемых растворов, в том числе образующихся в результате очистки газов.

2.6. Переработка селеновых кеков сернокислотных отделений АО «Кольская ГМК»

Селен и его соединения в настоящее время достаточно широко востребованы на рынке и применяются в стекольной и химической промышленности, металлургии, электронике, медицине и сельском хозяйстве. Одним из важнейших направлений потребления является технология полупроводников, где используются селениды многих элементов (олова, свинца, висмута, сурьмы, селениды лантаноидов), одним из новых потребителей селенсодержащих соединений является солнечная энергетика. В долгосрочной перспективе роль селена и Se-содержащих соединений будет возрастать в связи с развитием новых инновационных секторов применения. Так, существуют оценки, по которым к 2030 г. мировая потребность в селене может вырасти до 8–10 тыс. т/год [331]. Ежегодная добыча селена в мире оценивается приблизительно в 2000 т, при этом большая часть промышленных запасов сосредоточена в сульфидных месторождениях (колчеданных, медно-цинковых, медно-никелевых, медно-молибденовых и др.). Как правило, содержание селена в рудах составляет сотые доли процента, поэтому элемент извлекают из промежуточных продуктов, в которых происходит его концентрирование при переработке сырья.

Основными источниками производства селена (около 90 %) являются шламы электролиза меди, содержащие также теллур и благородные металлы. Таким образом, традиционно было принято, что перспективы роста производства селена определяются тенденциями производства меди, однако в последнее время в связи с внедрением новой технологии меди, разработанной в начале 1980-х гг. фирмами “Phelps Dodge Corp.” и “Placer Dome” (SW–EW-технология, или обжиг — выщелачивание — электроэкстракция), в которой электролизные шламы не образуются, объем мирового производства селена утрачивает свою зависимость от количества выпускаемой меди. По оценкам экспертов, широкое внедрение гидрометаллургических технологий будет наиболее долгосрочным фактором, определяющим мировой рынок селена [331]. Прогнозируется, что уровень цен на селен, получаемый традиционным способом, окажется неприемлемо высоким для потребителей, в связи с чем более востребованным станет получение селена из дополнительных источников, которые в настоящее время не имеют большого промышленного значения.

В связи с этим в последнее время значительно вырос интерес исследователей к вопросам переработки различных селенсодержащих кеков и промежуточных продуктов основных технологий. Например, обоснована возможность вовлечения в сферу производства селена из шламов сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода (БМЗ) в Республике Казахстан [344, 345]. Отмечено, что селен при пирометаллургической переработке медной шихты возгоняется и распределяется по четырем техногенным продуктам: промывная серная кислота, шламы сернокислотного и электролитного цехов и пыль электрофильтров. Сопоставительный анализ шламов металлургической, химической и целлюлозно-бумажной промышленности показал, что содержание селена в шламах сернокислотных цехов БМЗ и АО «Кольская ГМК» значительно выше, чем в медеэлектролитных шламах — основном сырьевом источнике получения селена в мире. Приведены качественный, количественный, гранулометрический и вещественный составы шлама БМЗ [344, 345]. В продукте обнаружено 18 элементов (Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Ag, и др.), содержание которых колеблется в широком диапазоне, найдены соединения $PbSO_4$, $PbSeO_4$, а также соединения с SeO_3^{2-} и алифатические кислоты неустановленного состава. Содержание селена в шламе, в зависимости от точки отбора проб, находится в пределах 1,03–32,3 мас. %. Шламообразующим элементом является свинец, содержание которого

в шламе сернокислотного цеха БМЗ составило 57,87 мас. %. Концентрация других элементов, представляющих интерес с точки зрения их возможного извлечения составляет, мас. %: Se — 4,6, Re — 0,14, I — 0,33, Hg — 0,57.

В АО «Кольская ГМК» перспективными продуктами для извлечения селена являются селеновые кеки (шламы) мокрой очистки газов. В настоящее время кеки сернокислотного отделения комбината «Североникель» направляются в химико-металлургическое отделение, где шихтуются с более богатыми кеками, складываются и отгружаются в Норильск для дальнейшей переработки. В селеновых кеках мокрой очистки газов комбината «Печенганикель» содержание селена существенно ниже, в связи с чем они складываются, являясь отходом производства.

Известные методы переработки селенсодержащих продуктов различного состава характеризуются большими энергозатратами и сложностью аппаратного оформления, так как включают высокотемпературные пирометаллургические процессы для перевода селена в газовую фазу или предполагают автоклавное выщелачивание селенового продукта [211, 212, 346–348]. Кроме того, известны аналитические методики вскрытия природных и промышленных селенсодержащих объектов с использованием сильных кислот [183], непригодные для промышленного применения. Сульфитный способ, основанный на растворении селена в растворе сульфита натрия, более приемлем для получения товарного селена из предварительно очищенных продуктов, так как наличие значительного количества примесных элементов приводит к загрязнению осадка при выделении из сульфитного раствора. По этой же причине задача переработки бедных по селену продуктов часто сводится к их обогащению с получением более богатого концентрата [211, 346].

Таким образом, актуальной является разработка схем, учитывающих особенности основной технологии, а также химический и фазовый состав селеновых кеков, образующихся на конкретном предприятии.

Опробование селеновых кеков сернокислотных отделений комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» показало существенные различия в их химическом составе, определяющиеся как составом исходного перерабатываемого сырья, так и особенностями основных технологических схем. Например, содержание селена варьировалось от 12,5 до 46,0 мас. %, свинца — от 0,17 до 25,6 мас. %. При этом установлено,

что богатый по селену кек комбината «Североникель» (СН) обогащен также благородными металлами, в то время как бедный кек комбината «Печенганикель» (ПН) характеризуется более высоким содержанием рения и теллура (табл. 59).

Таблица 59

Содержание элементов в пробах селеновых кеков

Элемент	Содержание, мас. %		Элемент	Содержание, мас. %	
	Кек СН	Кек ПН		Кек СН	Кек ПН
Se	46,0	12,5	Ag	0,116	0,050
Pb	0,17	25,6	Au	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Cu	0,90	0,88	Pd	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
Ni	16,0	8,5	Pt	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
Fe	1,00	3,75	Ir	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Te	0,11	0,47	Rh	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
As	0,025	0,17	Ru	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Re	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Os	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$

Рентгенофазовый анализ показал, что кеки комбината «Североникель» содержат до 15 % оксида никеля (II), обнаружен также оксид алюминия (III), оксид марганца (II) и кремнезем. В кеках комбината «Печенганикель» отмечено повышенное содержание железосодержащих фаз. Для повышения содержания селена в продуктах за счет снижения содержания примесных элементов был предложен и оптимизирован способ гидрохимического обогащения селеновых кеков.

Гидрохимическое обогащение селеновых кеков проводили с помощью водной отмывки, выщелачивания сернокислым раствором ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 100\text{--}300$ г/л) или обработкой раствором хлорида натрия ($\text{CNaCl} = 145\text{--}290$ г/л).

Изучено влияние природы реагента (вода, сернокислые растворы различной концентрации, растворы хлорида натрия), температуры и времени выщелачивания на извлечение цветных металлов в раствор. Очевидно, что определяющую роль в выборе реагента имеет содержание водорастворимых примесей и сульфата свинца, а также постановка технологической задачи: это может быть индивидуальная комплексная переработка различных по составу кеков или обеспечение возможности их совместной переработки.

Эксперименты показали, что предварительное обогащение кеков комбината «Североникель» достаточно эффективно проводить водой или раствором серной кислоты ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100$ г/л). Выщелачивание раствором NaCl позволяет более полно удалять свинец, однако его содержание в этом продукте и так является невысоким, а извлечение других цветных металлов в процессах соизмеримо (табл. 60).

Таблица 60

Содержание селена и основных примесей
в твердых фазах гидрохимического обогащения
($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100$ г/л, $\text{C}_{\text{NaCl}} = 290$ г/л, Т:Ж = 1:20, $t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

Вид продукта	Содержание элементов, мас. %				
	Se	Cu	Ni	Fe	Pb
Исходный кек СН	46,0	0,90	16,0	1,00	0,17
После обработки H_2O	72,0	0,60	15,0	0,40	0,23
После обработки H_2SO_4	73,0	0,55	14,0	0,50	0,25
После обработки $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	70,0	0,58	15,0	0,45	<0,1
Исходный кек ПН	12,5	0,88	8,5	3,75	25,6
После обработки H_2O	12,5	0,78	7,7	3,40	28,0
После обработки H_2SO_4	14,0	0,45	6,8	2,20	29,0
После обработки $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	25,0	0,95	14,7	5,80	0,25

Обработка кеков водными растворами NaCl с концентрацией соли до 290 г/л позволяет практически полностью удалять свинец, в связи с чем более приемлема для свинцовистых, бедных по селену кеков комбината «Печенганикеля». Раствор выщелачивания, содержащий свинец, может быть направлен на получение соединений свинца, востребованных, например, в аккумуляторном производстве.

Следует отметить, что при гидрохимическом обогащении извлечение селена в раствор составило менее 0,002–0,003 %. Как показал рентгенофазовый анализ, основными фазами в остатках выщелачивания кеков комбината «Североникель» являются селен элементарный и оксид никеля (II). В остатке выщелачивания кеков комбината «Печенганикель» после удаления сульфатной фазы свинца раствором хлорида натрия при соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 1 часа также обнаружены Se элементарный и NiO.

Таким образом, в результате гидрохимического обогащения содержание селена повышается в 1,5–2 раза, при этом обеспечивается возможность последующей совместной переработки обогащенных селеновых продуктов, имеющих после предварительной обработки близкий фазовый состав.

Вскрытие обогащенных селеновых концентратов проводили растворами хлороводородной кислоты и ее смесью с серной в присутствии окислителей, а также раствором Na₂SO₃ с переменными концентрациями. Установлено, что наиболее технологически приемлемым с точки зрения последующего получения селена является выщелачивание кеков 20 %-м раствором сульфита натрия при температуре, близкой к температуре кипения, и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10–1:20. Данные о содержании элементов в исходных и конечных продуктах сульфитного выщелачивания приведены в табл. 61. За два часа степень извлечения селена из различных проб в раствор сульфитного вскрытия составила 94,0–99,5 % при убыли веса твердой фазы 80–87 %.

Таблица 61

Содержание элементов
в продуктах сульфитного выщелачивания кеков

Элемент	Содержание, мас.%			
	Кек СН		Кек ПН	
	Обогащенный кек	Остаток вскрытия	Обогащенный кек	Остаток вскрытия
Se	65,6	7,32	11,5	0,38
Te	0,22	0,67	0,93	0,71
Pb	0,01	0,03	1,38	2,49
Ni	12,57	41,79	6,32	16,84
Cu	0,59	1,92	0,58	0,41
Fe	0,45	1,47	2,03	1,93
As	0,02	0,01	0,14	0,07
Zn	≤0,01	≤0,01	0,10	0,06
Re	≤0,01	≤0,01	≤0,01	≤0,01
Co	0,02	0,44	0,07	0,07
Sn	≤0,01	≤0,01	1,46	1,37
Sb	≤0,01	≤0,01	0,08	0,07

Увеличение количества твердой фазы в реакционной смеси приводит к снижению степени извлечения селена до 94 %, что является также достаточно высоким показателем. Основной фазой остатков вскрытия, по данным рентгенофазового анализа, является оксид никеля (II).

Извлечение селена из раствора проводили путем подкисления фильтрата соляной кислотой ($\text{СНCl} = 18 \text{ г/л}$) в процессе охлаждения, что позволило выделить селеновые продукты красной модификации различной степени чистоты, которые были промыты водой и высушены при температуре 30–40 °С в течение суток. При переработке богатого по селену кека комбината «Североникель» получен продукт, по содержанию регламентируемых примесей близкий к показателям марки «Селен технический СТ-1» [349] (табл. 62).

Таблица 62

Содержание регламентируемых элементов
в полученных селеновых продуктах

Вид продукта		Содержание элементов*, мас. %							
		Se	Te	Fe	As	Cu	Pb	Ni	S
Селен	ПН	73,02	0,002	0,080	0,038	0,008	0,009	0,009	4,66
	СН	> 98,00	0,001	0,010	0,003	0,006	0,001	0,004	0,99
Селен СТ-1 ГОСТ 10298-2018		99,5	0,10	0,010	0,005	0,005	0,005	–	0,02

* Содержание в пробах Hg и Al, также регламентируемых ГОСТ, составило менее 0,010 % и менее 0,003 мас. % соответственно при допустимой концентрации 0,005 %.

При переработке кеков комбината «Печенганикель» полученный продукт может быть рассмотрен только как богатый селеновый концентрат и требует дополнительной очистки от примесей.

Всего в ходе укрупненных испытаний было переработано 450 и 550 г кеков комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» соответственно, получено 125 г образцов селеновых продуктов различной степени чистоты.

Предложенная схема переработки кеков сернокислотных отделений включает их гидрохимическое обогащение для отделения основной массы примесей цветных металлов, сульфитное вскрытие обогащенного продукта и осаждение технического селена или богатого селенового концентрата [350–352].

Природа реагента гидрохимического обогащения определяется химическим составом кека — для избирательного извлечения свинца применяется водный раствор хлорида натрия, а в случае необходимости более полного перевода серебра в раствор используется подкисленный хлоридный раствор.

Следует отметить, что в зависимости от потребностей предприятия возможна реализация отдельных узлов технологии: для продукта с высоким содержанием свинца (кеки комбината «Печенганикель») или для продукта с высоким содержанием селена и благородных металлов (кеки комбината «Североникель»).

Изучение распределения микропримесей показало, что благородные металлы при гидрохимическом обогащении не выщелачиваются, а концентрируются в остатках сульфитного вскрытия, за исключением серебра, частично переходящего в раствор при обработке растворами NaCl [353, 354]. Причем, как видно из табл. 63, остатки в наибольшей степени обогащены осмием, который может быть извлечен дополнительно методом гидротермальной отгонки. По данным РФА, основной фазой остатков является оксид никеля (II), поэтому в простейшем случае их целесообразно утилизировать в одном из пирометаллургических процессов участка рафинирования никелевого сырья.

Таблица 63

Содержание благородных металлов
в продуктах переработки кека комбината «Североникель»
при оптимальных условиях ($T:Ж = 1:20$, $t = 80 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ ч)

Элемент	Содержание, мас. %		
	Продукт гидрохимического обогащения	Остаток сульфитного вскрытия	Селен (концентрат)
Ag	$2,81 \cdot 10^{-1}$	$4,98 \cdot 10^{-1}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$
Au	$6,52 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
Pt	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$
Pd	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ru	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Rh	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$< 1,06 \cdot 10^{-6}$
Ir	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$6,14 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$

С целью обеспечения наиболее полного выделения серебра при гидрохимическом обогащении кеков исследовано влияние условий выщелачивания на степень извлечения этого элемента. Применение сернокислого раствора при концентрации хлорида натрия до 145 г/л позволило перевести в раствор 94–98 % этого элемента (табл. 64).

Таблица 64

Влияние природы реагента на извлечение цветных металлов при гидрохимическом обогащении

Среда	Степень извлечения, %						
	Ag	Pb	Cu	Fe	Ni	Te	Se
$C_{Se_{исх}}$ 12,5 мас. %							
H ₂ O	54,5	84,5	14,5	17,5	12,2	<5,0	<0,003
H ₂ SO ₄ *	94,0	95,6	48,9	27,4	23,7	<25,0	<0,023
HCl**	23,5	45,5	47,3	35,2	18,9	<24,4	<0,003
$C_{Se_{исх}}$ 46,0 мас. %							
H ₂ O	19,0	89,5	30,7	5,5	51,8	<5,2	<0,022
H ₂ SO ₄	98,3	88,0	56,0	34,8	62,3	<26,1	<0,003
HCl	10,8	27,9	52,7	31,6	77,8	<35,4	<0,003

*CH₂SO₄ — 100 г/л.

**CHCl — 150 г/л.

Для концентрирования серебра, содержащегося в растворе, были использованы ионообменные материалы компании Purolite International Limited. Сорбцию изучали на материалах с различными функциональными группами и основностью. Эксперименты проводили в статических условиях с использованием модельных и реальных растворов, полученных в результате гидрохимического обогащения. Применение хелатного комплексообразующего ионита Purolite S920, содержащего тиомочевинные группы, позволило извлечь более 90 % серебра, при этом сорбция цветных металлов была незначительной (табл. 65).

Следует отметить, что на стадии сорбции происходило отделение серебра не только от основного количества указанных в таблице металлов, но также цинка и мышьяка. Проведена оптимизация процессов сорбции и десорбции, изучено влияние фона цветных металлов на извлечение серебра и установлено, что, несмотря на незначительное снижение степени извлечения этого элемента при повышении концентрации ионов тяжелых металлов, степень его извлечения остается достаточно высокой.

Извлечение элементов при сорбции серебра некоторыми ионитами
в статических условиях из растворов гидрохимического обогащения кеков
(Т:Ж = 1:10, $t = 25 \pm 1$ °С, $\tau = 1$ час, $C_{H_2SO_4} = 100$ г/л, $C_{NaCl} = 145$ г/л)

Ионит	Степень извлечения, %					
	Ag	Pb	Cu	Ni	Fe	Te
A 530	76,4	18,6	48,3	< 0,1	6,5	< 0,1
PFA460/5783	71,2	32,6	58,6	47,2	0,0	>99,9
A 510	71,2	12,8	62,1	44,5	40,0	>99,9
S920	89,7	19,8	20,7	3,7	5,0	<33,0
S920*	98,6	35,5	21,3	5,8	9,6	–

* Время контакта 2 ч.

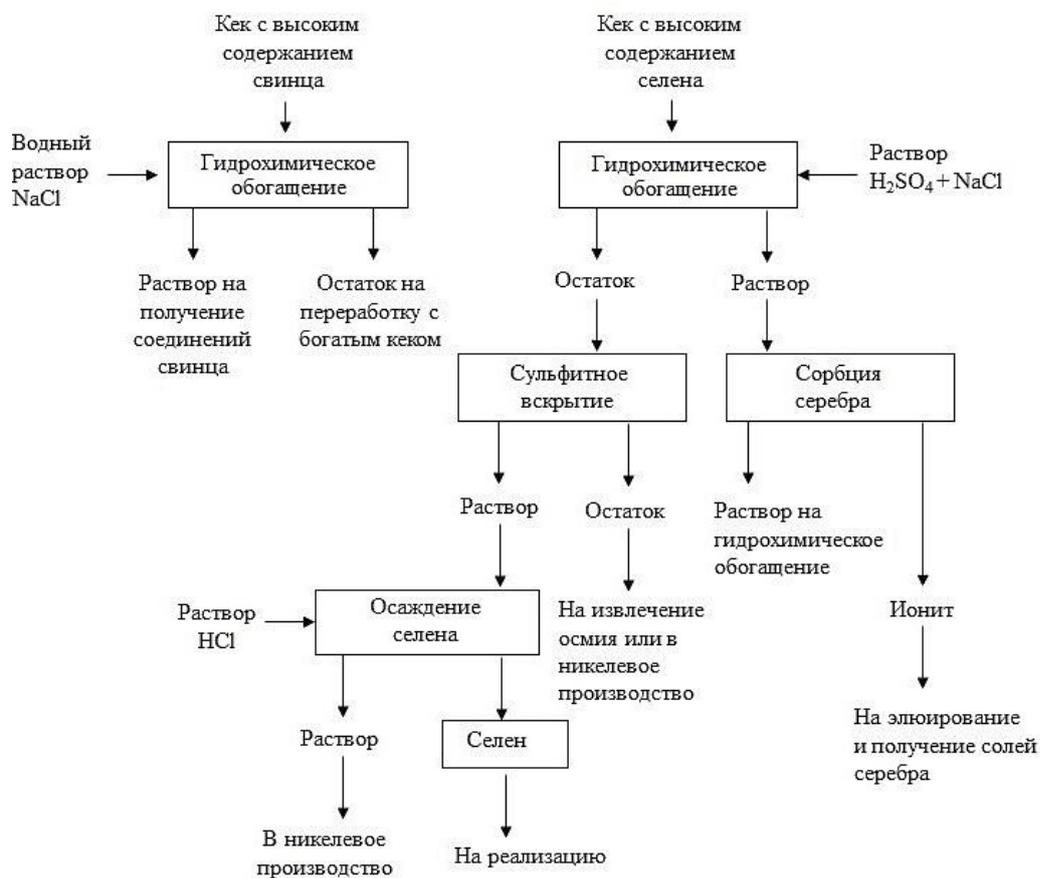


Рис. 42. Принципиальная схема переработки селеновых кеков сернокислотных отделений

Десорбция цветных металлов сернокислым раствором позволила избирательно выделить 80–90 % цветных металлов и железа из фазы ионита, а при многократном повторении цикла сорбция-десорбция цветных металлов получен первичный серебрясодержащий концентрат. С целью элюирования серебра опробован ряд растворов (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 различной концентрации, в т. ч. с добавлением комплексообразователей), однако при комнатной температуре во всех случаях степень извлечения была слишком низкой. Повышение температуры до 70 °С позволило в одну стадию извлечь более 60 % серебра раствором HCl 3М.

Таким образом, для селеновых кеков, содержащих благородные металлы, может быть рекомендована их комплексная переработка, что позволит обеспечить извлечение серебра и предотвратить безвозвратные потери благородных металлов, а для кеков с повышенным содержанием свинца — гидрохимическое обогащение с получением селенового концентрата (рис. 42).

2.7. Утилизация и комплексная переработка отработанных ванадиевых катализаторов

2.7.1. Обзор способов переработки ванадиевых катализаторов

Ванадий широко используется в производстве легированной стали, а чистые оксиды ванадия находят все более широкое применение в области электро-, радио-, СВЧ-техники, применяются в катализе, а также в специальных стеклах, глазурях и люминофорах. В последнее время оксиды ванадия рассматриваются как перспективные прекурсоры при производстве электродных материалов для литий-ванадиевых аккумуляторных батарей и при синтезе нанотрубчатых и родственных наноструктур.

Особое значение ванадий имеет в производстве серной кислоты, так как 80 % ее в настоящее время в мире производится контактным способом с использованием ванадиевого катализатора [355]. В СССР ванадиевые катализаторы для контактного окисления диоксида серы впервые стали применять в 1937 г. [356].

На 1 т товарной серной кислоты необходимо иметь в контактном аппарате 100 кг катализатора. Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет — на нижних слоях [356]. При эксплуатации ВК их активность постепенно теряется из-за отложения на них соединений железа и мышьяка, изменения

структуры носителя и степени окисления ванадия. Вследствие этого катализаторы периодически заменяются на новые. Отработанные ванадиевые катализаторы содержат хорошо растворимые высокотоксичные соединения ванадия, серной кислоты, мышьяка и относятся ко II классу опасности, что требует особых условий их захоронения.

Состав ОВК зависит от многих факторов: типа использованного катализатора, состава перерабатываемого сырья, качества газоочистки, места и длительности пребывания в контактном аппарате. Содержание ванадия в ОВК обычно составляет 4–8 %, что значительно выше, чем в рудном сырье, и поэтому затраты на переработку ОВК и выделение ванадия из них, по данным работы [357], в 2–3 раза меньше, чем затраты на извлечение его из рудного сырья.

Переработка ОВК впервые была освоена за рубежом лишь в конце 1970-х гг., а ранее их чаще всего направляли в отвал или в голову пирометаллургического процесса, используя вместо кремнезема.

Как отмечено в справочнике по наилучшим доступным технологиям [34], рациональная переработка ванадиевых катализаторов отнесена к первоочередным задачам при решении проблемы утилизации отходов никелевого производства. В последнее время необходимость рециклинга ванадия из отработанных катализаторов стала еще более актуальной, что связано со значительным ростом цен на этот элемент. Как видно из рис. 43, за период с марта 2017 г. по начало 2019 г. цена на пентаоксид ванадия на мировом рынке, по данным InfoGeo.ru, выросла на 48,7 долл. США, или на 395,9 %, что связано в основном с увеличением потребления ванадия Китаем для производства сталей [358].

Очевидно, что при такой высокой цене важнейшее значение приобретает рециклинг ванадия из вторичного сырья, включая ванадиевые катализаторы [359].

Регенерировать катализаторы возможно разными способами. В простейшем случае отработанный катализатор размалывают, а затем вновь гранулируют. Это позволяет повысить каталитическую активность материала, однако из-за перехода ванадия в низшие степени окисления она восстанавливается не полностью. Установлено, что выдержка отработанного катализатора в потоке 5 % O_2/N_2 при температуре 550 °С в течение 1 часа позволяет повторно окислить аморфные низковалентные V-частицы, что способствует восстановлению каталитической активности ВК [360]. Однако при длительной эксплуатации ВК загрязняются, а носитель теряет свою структуру.

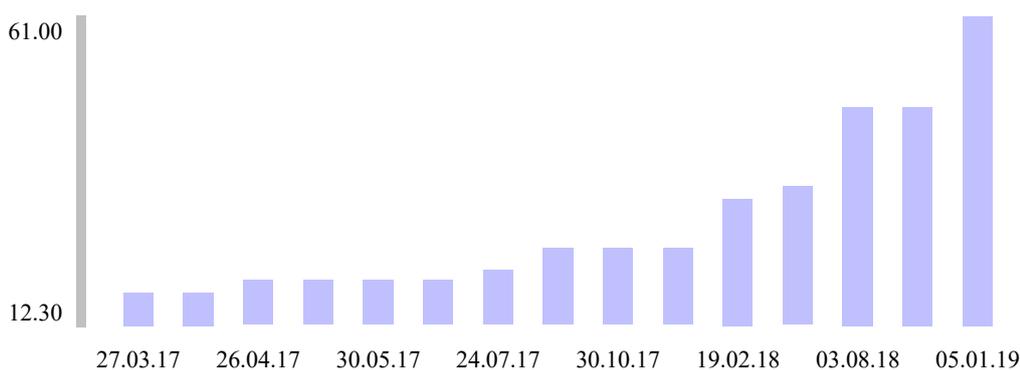


Рис. 43. Динамика изменения цен на пентаоксид ванадия в 2017–2019 гг., долл. США

Переработке ОВК посвящено достаточно много работ и обзоров [359–382], причем для извлечения ванадия использовали различные пирометаллургические способы.

При пирометаллургической переработке ОВК по технологии [364] его сначала обжигают на воздухе для удаления углерода и органических соединений, а затем подвергают окислительному обжигу с хлоридом натрия. Извлечение ванадия из ОВК составило 77 %, что связано с потерями ванадия из-за образования летучих хлоридов.

Для перевода ванадия в растворимую натриевую соль окислительный обжиг, кроме хлорида натрия, можно проводить с добавками гидроксида натрия, карбоната натрия и сульфата натрия. В работе [367] для удаления сернистого газа ОВК обжигали, плавляли в электропечах с получением кремний-ванадиевого сплава и вяжущего материала на основе оксидов щелочных металлов и кремния. Комплексная технология переработки ОВК предусматривает обжиг ОВК с утилизацией сернистого газа и получение ванадиевого концентрата, содержащего 40–60 % V_2O_5 и 40–50 % CaO , кремнийсодержащего материала для приготовления свежих катализаторов и калиевых удобрений [370, 371].

Переработку отработанных ванадиевых катализаторов осуществляют и с применением высокотемпературного хлорирования [371]. Данный метод заключается в образовании летучих хлоридов, их селективной конденсации или конденсации с последующим разделением ректификацией.

Недостатком пирометаллургических технологий являются высокие энергозатраты и низкая экологичность. Гидрометаллургические схемы переработки предполагают выщелачивание ОВК водными растворами с последующим выделением ванадия из раствора.

Для извлечения ванадия из ОВК использовали щелочные и карбонатные растворы [372–374], различные кислоты, мочевины, а также биовыщелачивание.

И. Ю. Флейтлихом [374] разработана экстракционная схема переработки ОВК, включающая их выщелачивание раствором щелочи, нейтрализацию раствора выщелачивания минеральной кислотой, экстракцию ванадия 0,4 М раствором соли четвертичного аммониевого основания и отмывку экстракта от примесей, реэкстракцию ванадия хлоридом аммония в твердофазном варианте с получением кристаллического ванадата аммония.

Тем не менее в большинстве случаев предпочтение отдается сернокислотному разложению ОВК, поскольку экономически целесообразно осуществлять их переработку на предприятиях, производящих серную кислоту контактным способом. Кроме того, использование серной кислоты в качестве выщелачивающего реагента показывает лучшие показатели процесса по сравнению с растворами других кислот [375].

Сернокислотная технология, испытанная в полупромышленном масштабе [359], предусматривает первичное выщелачивание ОВК раствором серной кислоты при 105–110 °С. Ванадийсодержащие кислые растворы нейтрализуют аммиаком до pH 2,8. После цементации мышьяка на медной стружке раствор нейтрализуют аммиаком до pH 8,5, окисляют ванадий пероксидом водорода и при температуре 90 °С осаждают первичный концентрат, который после сушки и прокалки содержит 40 % V_2O_5 . После доочистки получают продукт, содержащий 90 % пентаоксида ванадия. Извлечение ванадия составляет 85 %.

Биовыщелачивание является альтернативой традиционным методам переработки ОВК, позволяя экономить материалы, энергию и препятствуя загрязнению окружающей среды ядовитыми газами и токсичными химикатами. На сегодняшний день в качестве эффективных биовыщелачивающих реагентов предложены протобактерии рода *Acidithiobacillus* — бактерии, способные окислять тиосульфаты, сульфиты, сульфиды и молекулярную серу до серной кислоты, которая является выщелачивающим агентом для ванадия [381, 382].

В некоторых случаях не требуется глубокая переработка ОВК с извлечением ванадия. Например, в работах [383, 384] предложено использовать ОВК при приготовлении пигментов для строительных материалов, а в работе [385] — для получения глазурных покрытий.

Таким образом, среди известных способов переработки более предпочтительны для практической реализации гидрометаллургические технологии, так как являются менее энергозатратными и позволяют получать более чистые продукты переработки ОВК.

2.7.2. Извлечение ванадия из отработанных катализаторов АО «Кольская ГМК»

Вопрос утилизации отработанных ванадиевых катализаторов комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» в 1990-е гг. стоял очень остро, так как их необходимо было складировать. В начале 2000 г. в отвалах комбината «Североникель» скопилось более 500 т отходов отработанных ванадиевых катализаторов.

Изучение поведения заскладированного на открытом воздухе катализатора показывает, что под воздействием влаги около 30–40 % этого элемента выщелачивается и может попадать в природные водоемы [386]. Из-за сложностей с отправкой ОВК на переработку необходимо было решить проблему их эффективной утилизации в условиях медно-никелевого производства.

Как отмечено выше, одним из наиболее эффективных реагентов выщелачивания ванадия из катализаторов является серная кислота. Исследования показали, что при выщелачивании серной кислотой катализатора марки СВД (Ж:Т = 1:5, $t = 95$ °С, $\tau = 2$ ч) максимальное извлечение достигается при использовании примерно 20 % серной кислоты и составляет 90 % [387]. Водное выщелачивание катализаторов марки ИК-1 и СВД позволило перевести в раствор не более 30 % ванадия, что связано с присутствием в фазе катализатора ванадия в форме V_2O_5 , растворимость которого в воде незначительна и составляет в зависимости от температуры 1,8–2,2 г/л, в то время как растворимость ванадия (IV) в сульфатной среде очень велика (112 г $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ в 100 г H_2O).

Очевидно, чтобы повысить извлечение ванадия в раствор, потребуется предварительное его восстановление. Ранее для этих целей использовали такие восстановители, как ионы ванадия (III), гидразинсульфат, тетрафторборат калия и сульфит натрия [388]. Установлено, что если через

раствор при выщелачивании катализатора барботировать сернистый газ, то извлечение ванадия в раствор резко возрастает и достигает более 90,9–91,6 %. Извлечение ванадия из взятого для сравнения отработанного катализатора на диатомовой основе датской фирмы “Haldor Topsoe” превысило 97 % (табл. 66).

Таблица 66

Зависимость выщелачивания ванадия водой (1)
и в присутствии сернистого газа (сернистой кислотой) (2)
при Ж:Т = 1:5, $t = 70 \pm 1$ °С, $\tau = 2$ ч

Тип катализатора	Извлечение в раствор, %	
	1	2
СВД	27,2	91,6
ИК-1	28,3	90,9
СВД фирмы “Haldor Topsoe”	29,4	97,2

Исследования влияния температуры процесса, а также предварительного размола катализатора показали, что оба этих фактора не оказывают существенного влияния на извлечение ванадия в раствор. С учетом результатов проведены испытания по перколяционному выщелачиванию ванадия из катализатора при комнатной температуре водой в присутствии сернистого газа. В результате получен концентрированный раствор ванадия (IV) (80 г/л в пересчете на V_2O_5). При проведении высокотемпературного гидролиза из раствора осаждали технический пентаоксид ванадия. В ходе выщелачивания катализатора в раствор также переходили соли натрия, калия и алюминия, а в твердой фазе оставался преимущественно диоксид кремния. Кремнистые остатки от выщелачивания катализатора пригодны для утилизации в рамках медно-никелевого производства в качестве флюсовой добавки при конвертировании штейнов или для использования в качестве наполнителя в лакокрасочной промышленности [388].

Отходом переработки по данной схеме является смесь сульфатов натрия и калия, так как они не используются в технологии медно-никелевого сырья, а их реализация в виде товарной продукции маловероятна. Однако с учетом данных разработанного ранее способа извлечения ванадия из материала на углеродистой основе, содержащего

палладий и сульфат щелочного металла, где получали раствор сульфида натрия и концентрат, содержащий до 15 % Pd [389, 390], переработка ванадиевых катализаторов и отработанных угольных палладиевых катализаторов может быть совмещена (рис. 44).

Применение при синтезе сульфидов смеси сульфатов приводит к получению смешанного раствора сульфидов Na и K, который в условиях медно-никелевого производства может быть утилизирован в процессах осаждения тяжелых металлов из сточных вод или для селективной флотации медно-никелевого фаянштейна [391]. Совмещение двух технологических схем переработки позволяет произвести практически безотходную утилизацию отработанных катализаторов и получить несколько видов концентратов и продуктов, что отвечает эколого-экономической концепции переработки отходов производства.

Продуктом при осадительном способе выделения ванадия из растворов выщелачивания катализаторов обычно является технический пентаоксид ванадия. Для получения более чистого продукта разработан способ, основанный на экстракции ванадия из растворов выщелачивания неразмолотого катализатора с помощью органоминеральной смеси на основе гидроксида калия и 2-этилгексилфосфорной кислоты [392]. Ванадий из экстракта извлекали с помощью H_2SO_4 1M. Более подробно процессы экстракции ванадия смесями 2-этилгексилфосфорной кислоты описаны в работах [393–397].

По сравнению с другими фосфорсодержащими кислотами, наиболее высокую экстракционную способность по отношению к ванадию (IV) проявляет Д2ЭГФК, однако данный экстрагент не обладает высокой селективностью, в связи с чем для получения высокочистых растворов ванадия необходимо проводить очистку растворов от железа и алюминия [396].

Анализ литературы по экстракции ванадия из многокомпонентных растворов показал, что наиболее высокой селективностью обладают смеси вторичных жирных спиртов [398–400], которые способны экстрагировать ванадий (V) из слабокислых растворов. В то же время известно, что другие элементы не экстрагируются спиртами из слабокислых растворов, а извлекаются обычно с достаточно высокими коэффициентами распределения при концентрации кислот 3–7 моль/л. Ванадий (V) также способен извлекаться спиртами из концентрированных сернокислых растворов [401], но это имеет меньшую практическую значимость из-за большого расхода серной кислоты и необходимости нейтрализации реэкстрактов.

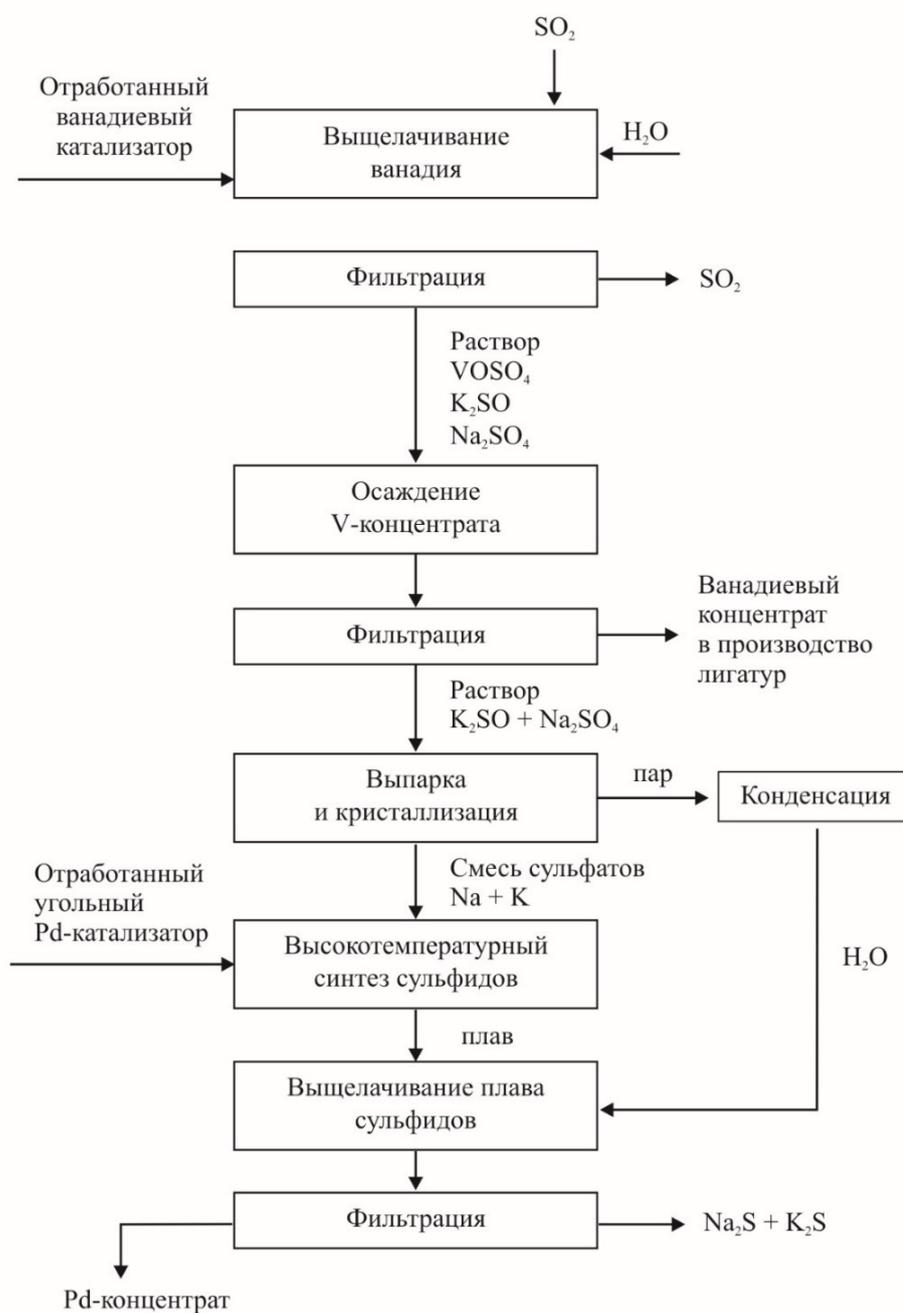


Рис. 44. Схема совместной переработки отработанных ванадиевых и палладиевых катализаторов

При водном выщелачивании катализаторов в присутствии сернистого газа, согласно разработанному ранее способу, получают

слабокислые растворы, поэтому представляло интерес исследовать извлечение из них ванадия без добавления концентрированной кислоты.

В связи с тем, что в настоящее время смесь вторичных жирных спиртов в промышленности не производится, в данной работе исследовали экстракцию ванадия из слабокислых растворов более доступными реагентами — октиловыми спиртами, в частности, применяли реактивные 2-этилгексанол, октанол-1 и октанол-2.

Так как ванадий (IV) октиловыми спиртами не экстрагируется, исследовали экстракцию ванадия (V), который может быть получен при обработке растворов ванадия (IV) окислителями. Исследования по экстракции ванадия первоначально проводили на модельных растворах, которые готовили растворением метаванадата аммония NH_4VO_3 марки «Ч» в дистиллированной воде с добавлением необходимого количества H_2SO_4 .

Из данных работы [402] следует, что на экстракцию ванадия (V) существенно влияет температура процесса, что подтверждается полученными нами данными для экстракции этого элемента изомерами октилового спирта из слабокислых и концентрированных растворов H_2SO_4 (табл. 67).

Таблица 67

Влияние температуры на экстракцию ванадия (V)
изомерами октилового спирта из сернокислых растворов
($C_{V_{исх}} = 0,5$ г/л; O:B = 1:1; $\tau = 10$ мин)

Условия, экстрагент	Коэффициент распределения D_V						
	pH = 2,50					7 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	
Температура $t, \pm 1$ °C	20	30	40	50	60	25	60
Октанол-1	0,08	0,31	0,56	1,20	1,66	3,62	1,25
Октанол-2	0,42	0,85	3,16	15,9	103,9	3,17	1,72
Изооктанол (2-этилгексанол-1)	0,09	0,30	1,09	2,48	10,0	1,17	0,01

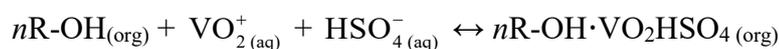
При экстракции из слабокислого раствора (pH = 2,5) с увеличением температуры коэффициенты распределения ванадия (V) заметно возрастают, процесс является эндотермическим. Поскольку ванадий (V) при такой кислотности в растворе существует в форме поливанадатов [403], это связано с его деполимеризацией при повышении температуры,

способствующей переходу мономерных форм в органическую фазу. Далее эксперименты по экстракции ванадия (V) из слабокислых растворов проводили при максимально возможной температуре, не превышающей температуру вспышки спиртов ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

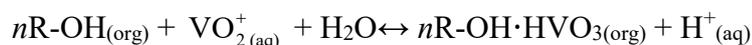
При извлечении ванадия (V) из более концентрированных растворов H_2SO_4 установлена типичная для экстракции спиртами зависимость, в соответствии с которой происходит снижение коэффициента распределения с увеличением температуры [401].

Поскольку наиболее эффективным экстрагентом ванадия (V) из слабокислых сульфатных растворов является октанол-2, дальнейшие исследования проводили с его применением.

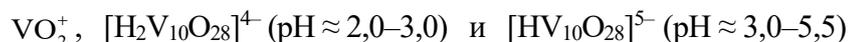
Известно, что ванадий (V) из водных растворов $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ экстрагируется по сольватному механизму в виде сульфата ванадил-катиона в мономерном состоянии [402]:



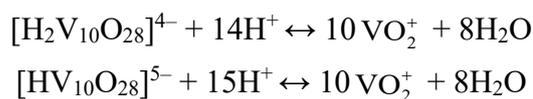
С увеличением концентрации H_2SO_4 равновесие сдвигается в сторону образования сольватных комплексов, способствуя экстракции ванадия (V). Для случая экстракции ванадия (V) спиртами из слабокислых сульфатных растворов был предложен следующий механизм [403]:



Согласно уравнению, при образовании экстрагируемого комплекса высвобождается стехиометрическое количество ионов H^{+} , однако в наших экспериментах pH не менялся или происходило незначительное подщелачивание (табл. 68). Это, вероятно, объясняется следующим образом. В системе V(V)- H_2SO_4 - H_2O в слабокислых растворах ванадий находится в равновесных моно- и полимерных формах [401]:



Полимерные формы при нагревании деполимеризуются с образованием мономерных VO_2^{+} . При этом на процесс деполимеризации затрачивается стехиометрическое количество H^{+} :



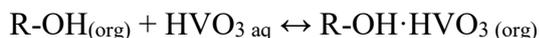
Изменение рН раствора после экстракции определяется совокупностью процессов деполимеризации и экстракции и зависит от исходной концентрации ванадия (V) в системе. По-видимому, при рабочей концентрации ванадия (V) (~0,5 г/л) на деполимеризацию затрачивается примерно такое же количество ионов H⁺, какое выделяется при экстракции, что объясняет незначительное отклонение значений рН в сторону подщелачивания либо (реже) подкисления раствора после экстракции (табл. 68).

Таблица 68

Изменение значений рН после экстракции ванадия (V) изомерами октилового спирта из слабокислых сульфатных растворов (C_{V_{исх}} = 0,5 г/л; O:B = 1:1; τ = 10 мин; t = 60 ± 1 °C)

Исходный рН		1,00	1,42	2,00	2,47	3,00	3,97
рН равновесной водной фазы	октанол-1	1,03	1,42	1,94	2,59	3,77	4,62
	октанол-2	1,00	1,34	1,97	2,78	4,59	4,91
	изооктанол	1,00	1,47	2,03	2,63	3,60	4,51

Так как, часть ванадия в области рН 2–3 может находиться в нейтральной форме [403] — в виде HVO₃, то с большой вероятностью может происходить экстракция нейтральной формы ванадия по реакции:



Именно при таком механизме не выделяются протоны, поэтому нет подкисления растворов при экстракции.

Несмотря на сравнительно высокие коэффициенты распределения ванадия (V), емкость октанола-2 по этому элементу в слабокислой области не слишком велика и составляет немногим более 3 г/л. Однако использование избытка экстрагента и проведение многоступенчатой экстракции позволило проводить глубокое извлечение ванадия и из достаточно концентрированных растворов согласно способу [404].

При разработке экстракционного процесса извлечения ванадия (V) необходимо обеспечить регенерацию экстрагента путем глубокой реэкстракции ванадия. В качестве реэкстрагентов в экспериментах использовали H₂O, растворы H₂SO₄, NH₄OH и H₂O₂ различной

концентрации. Наиболее эффективными реэкстрагентами являются растворы H_2O_2 и NH_4OH (табл. 69).

Таблица 69

Влияние природы и концентрации реэкстрагента
на извлечение ванадия в водную фазу из октанола-2
($C_V = 0,5$ г/л; $O:B = 1:1$, $\tau = 10$ мин)

Реэкстрагент	Степень реэкстракции, %	Реэкстрагент	Степень реэкстракции, %
H_2O	6,7	1,0М H_2SO_4	93,1
0,5н. NH_4OH	80,3	2,0 М H_2SO_4	91,8
1,0н. NH_4OH	90,1	0,3М (1 %) H_2O_2	92,2
2,0н. NH_4OH	92,2	0,9М (2 %) H_2O_2	99,9
3,0н. NH_4OH	99,9	1,0М (3 %) H_2O_2	86,2
0,2М H_2SO_4	73,3	1,2М (4 %) H_2O_2	86,2
0,5М H_2SO_4	76,4	1,5М (5 %) H_2O_2	99,9

По результатам проведенных исследований предложена следующая принципиальная технологическая схема получения пентаоксида ванадия из ОБК (рис. 45).

Возможность концентрирования ванадия на стадии реэкстракции определяется растворимостью метаванадата аммония и пероксованадиевой кислоты. Глубокая экстракция ванадия и его эффективная реэкстракция позволила применить способ [404] для извлечения ванадия из растворов выщелачивания ванадиевых катализаторов [405].

Извлечение ванадия проводили из растворов выщелачивания отработанных катализаторов контактного окисления диоксида серы марки СВД «Кольской ГМК» (комбинат «Североникель»), содержащих, г/л: V — 5,5–10; Fe — 6,2–6,5; Al — 1,5–1,9; K — 20–30 с pH 0,9–1,0. Перед экстракцией раствор подщелачивали до pH 2, а затем проводили экстракцию октанолом-2 в присутствии пероксида водорода.

Проведение двухступенчатой экстракции при $O:B = 5:1$ позволило извлечь более 95 % ванадия. Полученные реэкстракты промывали слабокислым раствором (pH = 2,5), а затем реэкстрагировали ванадий 3М

раствором аммиака. Реэкстракт упаривали, и полученную соль метаванадата аммония прокаливали на воздухе при 480–500 °С. В итоге получили пентаоксид ванадия, соответствующий по содержанию примесей марке «ОСЧ» (табл. 70).



Рис. 45. Принципиальная технологическая схема получения чистого пентаоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов

Таблица 70

Содержание примесей в оксиде ванадия (V), полученного из ОВК

Вид продукта	Элемент					
	Fe	Si	Pb	Ni	Mn	K+Na
ТУ 6-09-4093-88						
ОСЧ	≤ 0,005	≤ 0,1	≤ 0,002	≤ 0,0001	≤ 0,002	≤ 0,04
ХЧ	< 0,05	≤ 0,1	не регл.	не регл.	не регл.	≤ 0,04
ЧДА	< 0,16	≤ 0,2	не регл.	не регл.	не регл.	≤ 0,04
Ч	< 0,32	≤ 0,3	не регл.	не регл.	не регл.	≤ 0,3
Полученный из ОВК	0,003	0,005	< 0,0003	< 0,001	0,002	0,04

Таким образом, существует несколько вариантов комплексной переработки ванадиевых катализаторов, основанных на утилизации двух видов отходов медно-никелевого производства с последующим получением богатых концентратов ванадия или чистого пентаоксида ванадия.

Организация такой переработки на предприятиях АО «Жольская ГМК» могла бы позволить снизить затраты на утилизацию ОВК и получить дополнительную продукцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлургические предприятия являются одним из основных загрязнителей атмосферы выбросами вредных веществ. По данным Росстата, в России на долю металлургических производств приходится более 10 % от выбросов всех других стационарных источников [406]. В Мурманской обл. из-за переработки больших объемов медно-никелевого сырья эта доля еще выше и определяется в основном выбросами сернистого газа и тяжелых металлов. Несмотря на то, что ежегодно Кольская ГМК снижает количество сбрасываемых в атмосферу вредных веществ, по данным [407], они остаются значительными. Так, в 2018 г. в атмосферу в Мурманской обл. поступило 146 тыс. т сернистого газа и около 600 т меди.

Кроме того, практика утилизации сбросных растворов и пульп, содержащих высокие концентрации тяжелых металлов и сульфат-ионов, путем выведения на шлакоотвал или в хвостохранилища сопровождается загрязнением почв и водоемов на значительной территории.

Для улучшения экологической ситуации за счет снижения выбросов вредных веществ в окружающую среду требуется улучшение газоочистки и организация специальной переработки отходов, таких как тонкие пыли, некондиционные серноокислые растворы, селеновые кеки, отработанные катализаторы.

Необходимость вывода из оборота пылей и растворов, а также организация их индивидуальной переработки связана также с тем, что в них концентрируются вредные для основного производства примеси. В настоящее время переработка тонких пылей в плавильном цехе частично решает проблему вывода цинка и свинца, однако приводит к дополнительным потерям благородных и цветных металлов. Особенно велики потери кобальта, так как при пирометаллургической переработке около 50 % этого элемента переходит в отвальные шлаки.

В настоящей монографии приведено описание исследований и производственной практики в области утилизации и комплексной переработки продуктов и отходов газоочистки предприятий, перерабатывающих медное и никелевое сырье, а также представлены результаты работ ИХТРЭМС КНЦ РАН в этом направлении.

В первой главе дан обзор состава тонких пылей медных и никелевых предприятий и способов их переработки, в том числе пылей, образующихся на АО «Кольская ГМК». Показано, что выбор конкретной схемы определяется не только составом пыли, но и экономичностью и экологической безопасностью процесса. В связи с этим важными

факторами при организации переработки пылей на предприятии являются: возможность использования доступных реагентов, в т. ч. промежуточных продуктов действующего производства, совместной утилизации нескольких видов промпродуктов и отходов; адаптированность схемы к основной технологии (обеспечение переработки и утилизации образующихся продуктов на предприятии, наличие необходимого оборудования); перспективы реализации дополнительной товарной продукции.

Приведены схемы переработки пылей никелевого производства Кольской ГМК (конвертерных, анодных, обжиговых), позволяющие исключить накапливание свинца в продуктах основной технологии и сократить потери редких элементов и благородных металлов. Для извлечения из пылей никелевой анодной плавки серебра разработан способ его селективного выщелачивания с помощью растворов тиосульфата натрия с последующим осаждением сульфида серебра при контролируемом потенциале. Показано также, что большая часть свинца, цинка и серебра может быть отогнана из анодных пылей в восстановительной атмосфере. Гидрометаллургический способ извлечения свинца из пылей от обжига никелевого концентрата опробован в промышленном масштабе на установке, введенной в эксплуатацию в рафинировочном цехе комбината «Североникель».

Установлено, что тонкие пыли комбината «Печенганикель», помимо свинца и цинка, обогащены такими редкими элементами, как кадмий, таллий, германий и рений. Для извлечения рения из пылей опробованы схемы его экстракционного и сорбционного концентрирования с последующим получением перрената аммония.

Для пылей медного производства Кольской ГМК разработано несколько вариантов их гидрометаллургической переработки с получением электролитной меди высокого качества, селенового и серебросодержащего концентратов. Показана возможность получения из пылей технического медного купороса, который не уступает по эффективности реактивному сульфату меди при его использовании в качестве активатора флотации сульфидных медно-никелевых руд.

Во второй главе монографии представлен анализ способов утилизации и комплексной переработки некондиционных растворов и пульп, образующихся при очистке газов предприятий цветной металлургии, описаны технологии переработки твердофазных промежуточных продуктов газоочистки (селеновых кеков, отработанных

ванадиевых катализаторов и ионообменной смолы), а также исследования ИХТРЭМС КНЦ РАН, выполненные для различных отходов мокрой газоочистки Кольской ГМК.

Распространенным способом утилизации сбросных сернокислых растворов является их нейтрализация с помощью карбоната кальция или извести. В АО «Кольская ГМК» лишь часть кислоты подвергается нейтрализации, а часть проходит сорбционную очистку и используется в никелевом производстве взамен товарной серной кислоты. Показано, что растворы промывной кислоты могут быть нейтрализованы промпродуктом основной технологии — гидратными железистыми кеками с последующей экстракционной переработкой растворов для получения дополнительной железосодержащей продукции. Разработана комплексная технология переработки промывной кислоты комбината «Североникель» с применением экстракционного способа, который обеспечил не только регенерацию серной кислоты, но и извлечение из нее осмия и рения.

В монографии также представлена технология переработки отработанной ионообменной смолы сернокислотного производства с извлечением из нее осмия, которая была внедрена на комбинате «Североникель». Показана целесообразность, и приведены схемы эффективной переработки катализаторов в условиях медно-никелевого производства с получением чистого пентаоксида ванадия. Для селеновых кеков, образующихся на комбинатах «Печенганикель» и «Североникель», разработаны технологии, включающие их гидрохимическое обогащение и получение богатого селенового концентрата или товарного селена.

По ряду из приведенных в монографии способов утилизации и комплексной переработки промпродуктов и отходов газоочистки проведены укрупненные испытания и разработаны технологические регламенты, часть из которых реализована на практике. В связи с планируемым закрытием в 2020 г. плавильного цеха в г. Никель и продолжающейся реконструкцией медного и никелевого производства существуют перспективы более широкого использования способов переработки продуктов газоочистки на практике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Соколова, Н. Р.* Виды государственной поддержки инвестиционной деятельности в природоохранной сфере / Н. Р. Соколова, А. В. Кондратьев // Экология производства. — 2019. — № 8. — URL: <https://news.ecoindustry.ru/2019/08/vidy-podderzhki>. — Дата публикации: 26.08.2019.
2. Производство металлов за полярным кругом / под общей редакцией Н. Г. Кайтмазова. — Норильск. 2007. — 296 с.
3. *Позняков, В. Я.* Североникель (страницы истории комбината «Североникель») / В. Я. Позняков. Москва : Руда и металлы, 1999. — 432 с.
4. *Борзенко, Е. В.* Инновационное развитие Кольской горно-металлургической компании / Е. В. Борзенко // Цв. металлы. — 2018. — № 10. — С. 29–34.
5. *Чекалов, Л. В.* Формула газоочистки / Л. В. Чекалов. — Семибратово : Кондор-Эко, 2008. — 224 с.
6. Экотехника. Защита атмосферного воздуха от выбросов пыли, аэрозолей и туманов / под редакцией Л. В. Чекалова. — Ярославль : Русь, 2004. — 421 с.
7. *Горячевская, Е. С.* Промышленное развитие экономики Севера и Арктики Российской Федерации / Е. С. Горячевская, В. А. Цукерман // Север и рынок: формирование экономического порядка. — 2014. — № 4. — С. 92–96.
8. *Карасев, Ю. А.* Современные проблемы экологии металлургических предприятий, перерабатывающих медное, медно-никелевое и никелевое сырье / Ю. А. Карасев, А. В. Северинов, Г. А. Веложинец, К. И. Машкович // Цв. металлы. — 2009. — № 9. — С. 80–86.
9. *Мушкатин, Л. М.* Проблемы и перспективы развития российских металлургических мощностей компании ОАО «ГМК «Норильский никель»» на период до 2020 г. / Л. М. Мушкатин, В. Т. Дьяченко // Цв. металлы. — 2009. — № 9. — С. 12–17.
10. *Волков, В. Н.* История и перспективы развития минерально-сырьевого комплекса ОАО «Кольская ГМК» / В. Н. Волков, В. И. Макеев // Цв. металлы. — 2013. — № 10. — С. 27–32.
11. *Касиков, А. Г.* Пылевые выбросы медно-никелевого производства и последствия их воздействия на организм человека в условиях Крайнего Севера / А. Г. Касиков // Вестник КНЦ РАН. — 2017. — № 4 (10). — С. 57–63.
12. *Гудков, А. Б.* Эколого-физиологическая характеристика климатических факторов Севера. Обзор литературы / А. Б. Гудков, О. Н. Попова, Н. Б. Лукманова // Экология человека. — 2012. — № 1. — С. 12–17.
13. *Белишева, Н. К.* Особенности функционального состояния организма человека и живых систем в условиях Заполярья / Н. К. Белишева // Наука и развитие технобиосферы Заполярья: опыт и вызовы времени : материалы международной конференции (Апатиты, 29 ноября — 1 декабря 2005 г.). — Апатиты 2005. — С. 42–45.

14. Горно-металлургическая компания «Норильский никель» (влияние на окружающую среду и здоровье людей) : доклад объединения Bellona. — 2010. — 70 с. — URL: www.bellona.ru.
15. Куркатов, С. В. Оценка риска воздействия атмосферных загрязнений на здоровье населения г. Норильска / С. В. Куркатов, И. В. Тихонова, О. Ю. Иванова // Гигиена и Санитария. — 2015. — № 2. — С. 28–31.
16. Горбачева, Т. Т. Выявление источника пылевых осадений при оценке качества воздуха / Т. Т. Горбачева, А. Г. Касиков, Ю. Н. Нерадовский, Т. А. Черепанова // Медицина труда и промышленная экология. — 2016. — № 8. — С. 43–47.
17. Подколотная, О. А. Пути поступления наночастиц в организм млекопитающих, их биосовместимость и клеточные эффекты / О. А. Подколотная, Е. В. Игнатьева, Н. Л. Подколотный, Н. А. Колчанов // Успехи современной биологии. — 2012. — Т. 132, № 1. — С. 3–15.
18. Gregurek, D. Mineralogical fingerprints of emissions — example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia / D. Gregurek, C. Reimann, E. F. Stumpfl // The Science of the Total Environment. — 1998. — Vol. 221. — P. 189–200.
19. Kashulina, G. Snow and rain chemistry among the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis / G. Kashulina, Partice de Caritat // Atmospheric Environment. — 2014. — No. 89. — P. 672–682.
20. Barcan, V. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the cooper-nickel smelter complex / V. Barcan // Environment International. — 2002. — Vol. 28. — P. 451–546.
21. Баркан, В. Ш. Загрязнение почвы никелем и медью от промышленного источника металлургических пылей / В. Ш. Баркан // Проблемы разработки полезных ископаемых и стратегия устойчивого развития регионов России (на примере Воронежской области) : материалы конференции. — Воронеж, 2014. — С. 95–104.
22. Barcan, V. Leaching of nickel and cooper from soil contaminated by metallurgical dust / V. Barcan // Environment International. — 2002. — Vol. 28, No. 1–2. — P. 63–68.
23. Экологическая геология крупных горнодобывающих районов Северной Евразии (теория и практика) / под редакцией И. И. Косиновой. — Воронеж, 2015. — 576 с.
24. Касиков, А. Г. К проблеме загрязнения комбинатом «Североникель» природной воды тяжелыми металлами / А. Г. Касиков, И. П. Кременецкая // Экология промышленного производства. — 2004. — Вып. 3. — С. 9–13.
25. Касиков, А. Г. Изучение состава и природы образования взвешенных частиц в речной и сточной воде в районе активного влияния комбината «Североникель» / А. Г. Касиков, А. М. Беляевский, Д. Б. Денисов // Экология и развитие общества : сборник докладов 8-й Международной конференции. — Санкт-Петербург, 2003. — С. 243–247.

26. *Хомченко, О. А.* Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О. А. Хомченко [и др.] // Цв. металлы. — 2014. — № 9. — С. 38–44.
27. *Максимов, Д. Б.* Производство катодной меди электроэкстракцией в ОАО «Кольская ГМК» / Д. Б. Максимов [и др.] // Цветные металлы. — 2013. — № 10. — С. 65–68.
28. *Копылов, В. В.* Кольская ГМК — сплав воли, ума и идей / В. В. Копылов // Цв. металлы. — 2019. — № 11. — С. 5–8.
29. *Moskalyk, R. R.* Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow / R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi // Minerals Engineering. — 2003. — Vol. 16. — P. 893–919.
30. *Резник, И. Д.* Никель : в 3 томах. Т. 3 / И. Д. Резник, Г. П. Ермаков, Я. М. Шнеерсон. — Москва : Наука и технологии, 2003. — 608 с.
31. *Schlesinger, M. E.* Extractive Metallurgy of Copper / M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport. — Elsevier Ltd., 2011. — 456 с.
32. *Crundwell, F. K.* Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals / F. K. Crundwell, M. S. Moats, T. G. Robinson, W. G. Davenport. — Elsevier Ltd., 2011. — 610 с.
33. *Набойченко, С. С.* Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко [и др.] ; под редакцией С. С. Набойченко. — Екатеринбург : Изд-во УГТУ, 1997. — 655 с.
34. Производство никеля и кобальта. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. — Москва : Бюро НДС, 2016. — 194 с.
35. *Березовский, П. В.* Экономическая оценка вторичных минеральных ресурсов / П. В. Березовский. — Санкт-Петербург : Изд-во СПбГИ (ТУ), 2006. — 163 с.
36. *Додин, Д. А.* Суперкрупные техногенные месторождения платиновых металлов / Д. А. Додин, В. М. Изойтко // Обогащение руд. — 2006. — № 6. — С. 19–23.
37. *Петров, Г. В.* Обзор способов вовлечения в переработку техногенных платиносодержащих отходов горно-металлургического комплекса / Г. В. Петров, М. Ламин дит Ладжи Диаките // Обогащение руд. — 2012. — № 1. — С. 25–28.
38. *Петров, Г. В.* Извлечение благородных металлов методом концентрирования из техногенного сульфидного медно-никелевого сырья / Г. В. Петров, М. Ламин дит Ладжи Диаките, В. Н. Ковалев // Металлург. — 2012. — № 3. — С. 75–78.
39. *Ковалев, В. Н.* Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд / В. Н. Ковалев // Записки Горного института. — 2011. — Т. 189. — С. 284–287.

40. *Паньшин, А. М.* Оценка и потенциальные возможности переработки различных отходов металлургического производства / А. М. Паньшин, П. А. Козлов // *Экология и промышленность России*. — 2013. — № 9. — С. 21–23.
41. *Брянцева, О. С.* Воспроизводство сырьевой базы цинка на основе рециклинга техногенного сырья / О. С. Брянцева, В. Г. Дюбанов, А. М. Паньшин, П. А. Козлов // *Экономика региона*. — 2013. — № 2 (34). — С. 63–70.
42. *Касиков, А. Г.* Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков // *Инженерная экология*. — 2002. — № 4. — С. 52–60.
43. *Чантурия, В. А.* Формирование ресурсосберегающих технологий переработки вторичного металлосодержащего сырья на основе принципов адаптации / В. А. Чантурия, И. В. Шадрюнова, О. Е. Горлова, Н. Н. Орехова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. — 2017. — № S1. — С. 347–362.
44. *Снурников, А. П.* Комплексное использование сырья в цветной металлургии / А. П. Снурников. — Москва : Металлургия, 1977. — 272 с.
45. *Богачева, Л. М.* Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов / Л. М. Богачева, Х. Р. Исмаев. — Ташкент : Фан, 1989. — 116 с.
46. *Карелов, С. В.* Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии / С. В. Карелов [и др.]. — Москва : ЦНИИ цветмет экономики и информации. — 1996. — 41 с.
47. *Набойченко, С. С.* Комплексная переработка свинецсодержащих техногенных отходов медеплавильных предприятий Урала / С. С. Набойченко, С. В. Карелов, С. В. Мамяченков, С. А. Якорнов // *Горный журнал*. — 1997. — № 11–12. — С. 250–254.
48. *Сергеева, Ю. Ф.* Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий / Ю. Ф. Сергеева, С. В. Мамяченков, В. А. Сергеев, Н. Р. Галлямова // *Бутлеровские сообщения*. — 2012. — Т. 30, № 5. — С. 1–19.
49. *Набойченко, С. С.* Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко [и др.]. — Екатеринбург : Изд-во Урал. гос. ун-та, 2013. — 564 с.
50. *Смирнов, Л. А.* Переработка техногенных отходов / Л. А. Смирнов [и др.]. — Екатеринбург : УИПЦ, 2012. — 607 с.
51. *Арешина, Н. С.* Гидрометаллургическая переработка селеновых кеков медно-никелевого производства / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков, С. В. Дрогобужская, К. М. Волчек // *Химическая технология*. — 2013. — № 11. — С. 651–657.
52. *Лебедева, С. И.* Диагностические свойства рудных минералов / С. И. Лебедева, И. Е. Максимюк, С. А. Юшко, О. Е. Юшко-Захарова. — Москва : Недра, 1975. — 285 с.

53. Методы минералогических исследований : справочник / под редакцией А. И. Гинзбурга. — Москва : Недра, 1985. — 480 с.
54. Скрябина, Л. Я. Атлас промышленных пылей : в 3 частях. Ч. 2. Пыли предприятий металлургии / Л. Я. Скрябина. — Москва : ЦИНТИ-Химнефтемаш, 1981. — 39 с.
55. Цемехман, Л. Ш. Атлас минералогического сырья, технологических продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель» / Л. Ш. Цемехман [и др.]. — Москва : Руда и металлы, 2010. — 336 с.
56. Ерцева, Л. Н. Опыт применения методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для исследования материалов цветной металлургии / Л. Н. Ерцева // Цв. металлы. — 2011. — № 8–9. — С. 86–91.
57. Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. — Челябинск : Металлургия, 1988. — 432 с.
58. Коваленко, Л. Н. Вещественный состав пылей частичного обжига никельсодержащего медного концентрата / Л. Н. Коваленко, В. В. Иванов, Э. А. Шамро, А. В. Браженко // Цв. металлы. — 1978. — № 11. — С. 40–44.
59. Циркун, О. Ф. Некоторые физико-химические свойства пылей предприятий цветной металлургии / О. Ф. Циркун, Я. М. Щелоков, В. Г. Бекгурин // Цв. металлы. — 1980. — № 2. — С. 27–29.
60. Рябко, А. Г. Состав пылей плавки медных и никелевых концентратов во взвешенном состоянии / А. Г. Рябко, Л. Н. Ерцева, В. Н. Орлов, Е. А. Алгунова // Комплексное использование минерального сырья. — 1989. — № 9. — С. 51–55.
61. Рогачев, М. Б. Образование и структура пылей процесса Ванюкова / М. Б. Рогачев, Г. В. Инденбаум, В. П. Быстров // Цв. металлы. — 1994. — № 12. — С. 30–33.
62. Астафьев, А. Ф. Переработка в кипящем слое полупродуктов никелевого производства / А. Ф. Астафьев, Ю. В. Алексеев. — Москва : Металлургия, 1991. — 286 с.
63. Савинова, Ю. А. Исследование процесса обжига смешанного медного концентрата Удоканского месторождения в печах кипящего слоя / Ю. А. Савинова, Л. Ш. Цемехман, А. Б. Портов, Д. А. Лапшин // Цв. металлы. — 2014. — № 9. — С. 37–42.
64. Draper, M. H. Analysis of nickel refinery dusts / M. H. Draper [et al.] // Science of the Total Environment. — 1994. — Vol. I, No. 2–3. — P. 263–273.
65. Lanzerstorfer, C. Flowability of various dusts collected from secondary copper smelter off-gas / C. Lanzerstorfer // Particuology. — 2016. — Vol. 25. — P. 68–71.
66. Велюжинец, Г. А. Пылегазовые потоки и рациональные направления их оптимизации при переработке сульфидных медно-никелевых руд (на примере ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель») : специальность

- 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Велюжинец Галина Анатольевна ; Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». — Санкт-Петербург, 2015. — 20 с.
67. *Okanigbe, D. O.* Characterization of copper smelter dust for copper recovery / D. O. Okanigbe, A. P. I. Popoola, A. A. Adeleke // *Procedia Manufacturing*. — 2017. — Vol. 7. — P. 121–126.
68. *Большина, Е. П.* Экология металлургического производства : курс лекций / Е. П. Большина. — Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2012. — 155 с.
69. *Yazawa, A.* Thermodynamics of removing impurities during copper smelting / A. Yazawa, T. Azakami // *Can. Met. Quart.* — 1969. — Vol. 8, No. 3. — P. 257–261.
70. *Позняков, В. Я.* Поведение свинца, цинка и мышьяка в производстве никеля из сульфидных руд / В. Я. Позняков, М. С. Четвертков // *Цв. металлы*. — 1971. — № 4. — С. 18–23.
71. *Махов, И. Э.* Поведение мышьяка и сурьмы при пирометаллургическом производстве меди / И. Э. Махов, С. В. Михайлов, Л. Д. Шишкина, В. В. Иванова ; ЦНИИцветмет экономики и информации. — Москва, 1991. — 6 с.
72. *Тарасов, А. В.* Поведение сопутствующих элементов в процессах плавки сульфидного медьсодержащего сырья / А. В. Тарасов, Т. А. Багрова ; ЦНИИцветмет экономики и информации. — Москва, 1994. — 40 с.
73. *Попов, В. А.* Термодинамический анализ распределения микропримесей между продуктами пирометаллургического производства ОАО «Кольская ГМК» / В. А. Попов, Л. Ш. Цемехман, В. Т. Дьяченко, С. Г. Беседовский // *Цв. металлы*. — 2011. — № 8–9. — С. 81–85.
74. *Zhang, L.* A critical review of material flow, recycling technologies, challenges and future strategy for scattered metals from minerals to wastes / Lingen Zhang, Zhenming Xu // *J. Cleaner Production*. — 2018. — Vol. 202. — P. 1001–1025.
75. *Загородняя, А. Н.* Распределения рения, осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья / А. Н. Загородняя, З. С. Абишева, Т. Н. Букуров // *Цв. металлы*. — 1997. — № 9. — С. 48–51.
76. *Васкевич, А. Д.* Термодинамика распределения сопутствующих элементов при плавке медных руд / А. Д. Васкевич, А. В. Ванюков, В. Н. Бруэк // *Комплексное использование минерального сырья*. — 1981. — № 8. — С. 36–39.
77. *Рцхиладзе, В. Г.* О возможности попутного извлечения ценных спутников при переработке медной руды Маднеульского месторождения / В. Г. Рцхиладзе [и др.] // *Сообщения АН Грузинской ССР*. — 1979. — В. 95, № 3. — С. 669–672.

78. *Ермаков, В. И.* Комплексная переработка тонких пылей уральских медеплавильных предприятий / В. И. Ермаков // Цв. металлы. — 1979. — № 12. С. 26–30.
79. *Сергеева, Ю. Ф.* Комплексная переработка тонких пылей медеплавильного производства ОАО «СУМЗ» : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук / Сергеева Юлия Федоровна ; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. — Екатеринбург, 2013. — 23 с.
80. *Зырянов, М. Н.* Основы технологии получения рассеянных элементов / М. Н. Зырянов, А. П. Надольский. — Москва : Metallurgy, 1968. — 240 с.
81. *Хренников, А. А.* Об извлечении германия и цинка из пылей медеплавильного производства / А. А. Хренников, Г. И. Мальцев, А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко // Известия вузов. Цв. металлургия. — 2006. — № 3. — С. 40–44.
82. *Окунев, А. И.* Опыт промышленной переработки медеплавильных пылей с извлечением германия и элементов-спутников / А. И. Окунев, Л. Д. Кирип // Научные основы и практика разведки и переработки руд и техногенного сырья : материалы международной научно-технической конференции (Екатеринбург, 18–21 июня, 2003). — Екатеринбург, 2003. — С. 250–254.
83. *Moskalyk, R. R.* Review of germanium processing worldwide / R. R. Moskalyk // Minerals Engineering. — 2004. — Vol. 17. — P. 393–402.
84. *Лукомская, Г. А.* Переработка тонких конвертерных пылей медеплавильного завода ОАО «Алмалыкский ГМК» / Г. А. Лукомская // Геотехнология. — 2006. — № 24. — С. 23–25.
85. *Шарипова, А. С.* Получение соединений меди из пылей медного производства / А. С. Шарипова, З. С. Абишева, А. Н. Загородняя // Комплексное использование минерального сырья. — 2011. — № 3. — С. 75–80.
86. *Шарипова, А. С.* Получение соединений цинка из пылей медного производства / А. С. Шарипова, А. Н. Загородняя, З. С. Абишева, Е. Г. Бочевская // Комплексное использование минерального сырья. — 2011. — № 4. — С. 62–68.
87. *Смирнов, М. П.* Комплексная переработка свинец-ренийсодержащих сульфатных пылей медных заводов / М. П. Смирнов [и др.] // Цв. металлы. — 1984. — № 6. — С. 3–6.
88. *Козлов, П. А.* Исследование и разработка технологии рециклинга техногенных отходов металлургического производства / П. А. Козлов // Вклад ВНИИЦветмета в реализацию программы развития горно-

- металлургической отрасли Республики Казахстан : сб. науч. тр. / ВНИИцветмет. — Усть-Каменогорск, 2014. — С. 150–157.
89. *Abisheva, Z. S.* Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan / Z. S. Abisheva, A. N. Zagorodnyaya, N. S. Bekturganov // Hydrometallurgy. — 2011. — Vol. 109. — P. 1–8.
90. *Абишева, З. С.* Гидрометаллургическая переработка пылей медного производства / З. С. Абишева, А. Н. Загородняя, А. С. Шарипова, Т. Н. Бокуров // Цветные металлы. 2004. № 1. С. 30–35.
91. *Абдрахманова, Д. К.* Комплексная переработка промпродуктов медеплавильного производства с получением соединений цветных и редких металлов / Д. К. Абдрахманова // Инновационные технологии в металлургии и машиностроении : материалы 6-й Международной молодежной научно-практической конференции. — Екатеринбург : Изд-во Уральского института, 2012. — С. 729–730.
92. *Портов, А. Б.* Отработка технологии обжига рудного медно-никелевого концентрата на укрупнено-лабораторной установке кипящего слоя / А. Б. Портов, С. С. Озеров, Ю. А. Савинова, Л. Ш. Цемехман // Цв. металлы. — 2014. — № 9. — С. 44–50.
93. *Велюжинец, Г. А.* Вещественный состав пылей плавильного цеха Никелевого завода / Г. А. Велюжинец, Л. Н. Ерцева, Л. Ш. Цемехман, В. Б. Фомичев // Цв. металлы. — 2010. — № 11. — С. 25–28.
94. *Велюжинец, Г. А.* Вещественный состав пылей Надеждинского металлургического завода / Г. А. Велюжинец, Л. Н. Ерцева, Л. Ш. Цемехман, В. Б. Фомичев // Цв. металлы. 2010. № 9. С. 31–36.
95. *Савинова, Ю. А.* Исследование вещественного состава пылей конвертерного передела комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК» / Ю. А. Савинова, В. А. Попов, Л. Ш. Цемехман, Ю. А. Чумаков // Цв. металлы. — 2012. — № 11. — С. 48–52.
96. *Максимов, Д. Б.* Исследование вещественного состава пылей процесса конвертирования медного штейна / Д. Б. Максимов [и др.] // Цв. металлы. — 2006. — № 6. — С. 13–17.
97. *Логинова, Е. Э.* Современное состояние и перспективы извлечения рения и других редких элементов из сульфидного медно-никелевого сырья / Е. Э. Логинова. — Санкт-Петербург. — 1994. — 60 с. — Деп. ВИНТИ РАН 20.12.1994 № 2979-В94.
98. *Логинова, Е. Э.* Изучение возможности извлечения редких элементов из техногенного сырья : специальность 05.16.03 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук / Логинова Елена Эфроимовна. — Санкт-Петербург, 1995. — 20 с.
99. *Навтанович, М. Л.* Результаты промышленных испытаний технологии выделения свинца и цинка из конвертерных пылей никелевого

- производства / М. Л. Навтанович [и др.] // Новые направления интенсификации технологических процессов и повышение комплексности использования сырья в металлургии никеля и кобальта : сб. науч. тр. — Ленинград : Гипроникель, 1982. — С. 85–91.
100. *Ковалев, В. Н.* Концентрирование благородных металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидат технических наук / Ковалев Виктор Николаевич ; Санкт-Петербургский государственный горный университет. — Санкт-Петербург, 2011. — 20 с.
101. *Островский, Ю. В.* Анализ работы газоочистной установки обжигового участка получения технического селена / Ю. В. Островский [и др.] // Известия вузов. Цв. металлургия. — 2014. — № 14. — С. 65–69.
102. *Скопов, Г. В.* Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» / Г. В. Скопов, В. В. Беляев, А. В. Матвеев // Цв. металлы. — 2013. — № 6. — С. 55–58.
103. *Навтанович, М. Л.* Исследование технологии выщелачивания свинца и цинка из пылей электрофильтров конвертеров Норильского ГМК / М. Л. Навтанович, И. И. Ромазанова // Совершенствование процессов переработки рудного сырья и полупродуктов в производстве никеля и кобальта. — Ленинград, 1985. — С. 68–72.
104. *Хренников, А. А.* Технология вывода мышьяка из металлургического цикла Медногорского медно-серного комбината / А. А. Хренников [и др.] // Цв. металлы. — 2008. — № 11. — С. 71–73.
105. *Тер-Оганесянц, А. К.* Технология вывода свинца из шламового производства ЗФ ГМК «Норильский никель» / А. К. Тер-Оганесянц [и др.] // Цв. металлы. — 2006. — № 11. — С. 27–30.
106. *Касиков, А. Г.* К проблеме повышения качества катодного никеля и комплексности использования сырья в ОАО «Кольская ГМК» / А. Г. Касиков, В. А. Сорокин, К. М. Волчек, С. В. Дрогобужская // Исследования и разработки в области функциональных материалов : Всероссийская научная конференция с международным участием. — Апатиты, 2010. — С. 39–41.
107. *Montenegro, V.* Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes / V. Montenegro, Hiroyuki Sano, Toshiharu Fujisawa // Minerals Engineering. — 2013. — Vol. 49. — P. 184–189.
108. *Guoa, X.* Separation and recovery of arsenic from arsenic-bearing dust / Xueyi Guoa [et al.] // J. Environmental Chemical Engineering. — 2015. — Vol. 3. — P. 2236–2242.

109. *Guoa, X.* Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching / Xueyi Guoa, Yu Yi, Jing Shi, Qing-hua Tian // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2016. — Vol. 26. — P. 575–580.
110. *Набойченко, С. С.* Мышьяк в цветной металлургии / С. С. Набойченко, С. В. Мамяченков, С. В. Карелов. — 2004. — Екатеринбург : Изд-во УрО РАН. — 240 с.
111. *Ковязин, А. А.* Комплексная переработка тонкой металлургической пыли / А. А. Ковязин, В. А. Кочин, К. Л. Тимофеев, С. А. Краюхин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: «Техноген — 2019»: труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых. — Екатеринбург : УрО РАН. — С. 459–461.
112. *Ковязин, А. А.* Сернокислородное выщелачивание медеплавильных пылей / А. А. Ковязин, С. В. Гимгин, С. А. Краюхин, С. С. Набойченко // Труды IV Международной научно-технической конференции «Проминжиниринг». — Челябинск : Издательский центр Южно-Уральского государственного университета, 2018. — С. 138–140.
113. *Ковязин, А. А.* Переработка тонких медеплавильных пылей / А. А. Ковязин, С. А. Краюхин, С. С. Набойченко // V Международная конференция-школа по химической технологии. ХТ'16 : сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 16–20 мая 2016 г.) / Министерство образования и науки РФ ; Волгоградский государственный технический университет [и др.]. — Волгоград : ВолгГТУ, 2016. — С. 235–236.
114. *Kovyazin, A.* Copper smelting fine dust autoclave leaching / A. Kovyazin, K. Timofeev, S. Krauhin // Materials Science Forum. — 2019. — Vol. 946. — P. 615–620.
115. *Касиков, А. Г.* Основные способы переработки металлургических пылей, содержащих цветные и благородные металлы / А. Г. Касиков, Л. П. Лебедева. — Апатиты, 1992. — Деп. в ВИНТИ РАН 25.05.92 № 1725-В92.
116. *Кершанский, И. И.* Переработка конвертерных пылей с применением электроплавки / И. И. Кершанский // Цв. металлургия. — 1969. — № 14. — С. 37–29.
117. *Барнабшвили, М. М.* Кинетика вакуумтермической возгонки конвертерной пыли / М. М. Барнабшвили [и др.] // Сообщения АН Грузинской ССР. — 1979. — В. 96, № 1. — С. 129–132.
118. *Резниченко, В. В.* Сульфатизирующий обжиг свинцовых пылей медного производства / В. В. Резниченко, О. Е. Затева, И. С. Семяникова // Вклад ВНИИЦветмета в реализацию программы развития горно-металлургической отрасли Республики Казахстан : сб. науч. тр. / ВНИИЦветмет. — Усть-Каменогорск, 2014. — С. 68–72.

119. *Антипов, Н. И.* Комбинированная схема переработки тонких конвертерных пылей медеплавильного производства / Н. И. Антипов, В. И. Маслов, В. П. Литвинов // Цв. металлы. — 1983. — № 12. — С. 12–14.
120. *Давыдов, В. П.* Фазовые превращения при термической обработке пылей свинцового производства / В. П. Давыдов [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 1985. — № 8. — С. 36–39.
121. *Грудинский, П. И.* Исследование процессов дистилляционного разделения пыли плавки меди с первичным извлечением свинца / П. И. Грудинский, В. Г. Дюбанов, П. А. Козлов // Металлы. — 2018. — № 1. — С. 9–16.
122. *Грудинский П. И.,* Пыль от плавки меди — перспективный материал для извлечения цветных металлов вельцеванием / П. И. Грудинский, В. Г. Дюбанов, П. А. Козлов // Перспективные материалы. — 2018. — № 12. — С. 74–81.
123. *Белоусова, А. Е.* Гидрометаллургическая переработка пылей сухих электрофильтров медеплавильного производства / А. Е. Белоусова, Л. И. Меклер, А. А. Егизаров, Э. А. Симкин // Цв. металлы. — 1969. — № 6. — С. 35–37.
124. *Иванов, Б. Я.* Гидрометаллургическая переработка тонких конверторных пылей медеплавильного производства / Б. Я. Иванов, А. С. Ярославцев, Г. Н. Ванюшкина // Цв. металлы. — 1982. — № 4. — С. 16–21.
125. *Bakhtiar, F.* Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors / F. Bakhtiar, H. Atashi, M. Zivdar, S. A. Seyed Bagheri // International J. Minerals Processing. — 2008. — Vol. 86. — P. 50–57.
126. *Шубинок, А. В.* Гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров / А. В. Шубинок // Цв. металлы. — 1992. — № 9. — С. 28–30.
127. *Буранбаев, М. Е.* Гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров / М. Е. Буранбаев, Н. Д. Пинегина, Л. А. Суворова // Цв. металлургия. — 1990. — № 5. — С. 39–41.
128. *Марченко, Н. В.* К вопросу переработки тонкой пыли Уральских медных заводов / Н. В. Марченко, О. Н. Ковтун, Д. Е. Алексеев // Синергия наук. — 2018. — № 29. — С. 1157–1166.
129. *Сергеев, В. А.* Разработка технологии комплексной переработки тонких пылей с применением оксиэтилдендифосфоновой кислоты : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сергеев Василий Анатольевич. — Екатеринбург, 2013. — 23 с.
130. *Сергеев, В. А.* Переработка техногенных свинецсодержащих промпродуктов с использованием растворов комплексообразователей / В. А. Сергеев [и др.] // Металлург. — 2013. — № 1. — С. 83–85.

131. *Сергеева, Ю. Ф.* Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексобразующего реагента / Ю. Ф. Сергеева [и др.] // Цв. металлы. — 2013. — № 8. — С. 79–82.
132. *Gorai, B.* Electrorefining Electrolyte from Copper Plant Dust / Vipra Gorai, Ranajit Kumar Jana, Zahid Husain Khan // Materials Transactions. — 2002. — Vol. 43, No. 3. — P. 532–536.
133. *Еденбаев, С. С.* Автоклавно-дистилляционная переработка свинцовых пылей медеплавильного производства / С. С. Еденбаев, Г. Ж. Жунусова, Л. Т. Бошкаева, А. Н. Таймасова // Комплексное использование минерального сырья. — 2011. — № 6. — С. 50–54.
134. *Еденбаев, С. С.* Извлечение рения из жесказганских пылей медного производства способом автоклавного выщелачивания / С. С. Еденбаев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2010. — № 4. — С. 24–29.
135. *Bakhtiari, F.* Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors / F. Bakhtiari, M. Zivdar, H. Atashi, Seyed A. Bagheri // Hydrometallurgy. — 2008. — Vol. 90. — P. 40–45.
136. *Bakhtiari, F.* Bioleaching kinetics of copper from copper smelters dust / F. Bakhtiari [et al.] // J. Industrial and Engineering Chemistry. — 2011. — P. 29–35.
137. *Massinaie, M.* Biological copper extraction from melting furnaces dust of Sarcheshmeh copper mine / M. Massinaie, M. Oliazadeh, Seyed A. Bagheri // International J. Minerals Processing. — 2006. — Vol. 81. — P. 58–62.
138. *Okanigbe, D.* Centrifugal separation experimentation and optimum predictive model development for copper recovery from waste copper smelter dust / Daniel Okanigbe [et al.] // Cogent Engineering. — 2018. — No. 5. — URL: <https://doi.org/10.1080/23311916.2018.1551175>.
139. *Bruckard, W. J.* Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts / W. J. Bruckard [et al.] // International J. Minerals Processing. — 2005. — Vol. 75, No. 1–2. — С. 1–20.
140. Патент № 2130501 Российская Федерация, МПК⁶ С22В 7/00. Способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих олово и медь : № 97121998/02 : заявл. 17.12.1997; опубл. 20.05.1999, Бюл. № 14. / Барбин Н. М., Ватолин Н. А., Казанцев Г. Ф., Моисеев Г. К. ; Институт металлургии Уральского отделения РАН. — Текст : непосредственный.
141. *Зегер, И. И.* Экстракционное извлечение меди из пылей кислородно-факельной плавки / И. И. Зегер [и др.] // Цв. металлургия. — 1975. — № 3. — С. 21–23.
142. *Devi, A. P.* Extraction and separation of Cu(II) in presence of Fe(II) and Fe(III) from acidic solution using LIX 973NS-LV / Aparna Prava Devi,

- Nandita Swain, Nihar Bala Devi // J. Chemical and Pharmaceutical Res. — 2014. — No. 6 (4). — P. 1047–1052.
143. *Резник, И. Д.* Как сделать уральский никель рентабельным / И. Д. Резник, В. М. Парецкий, Т. А. Харлакова // Цв. металлы. — 1996. — № 4. — С. 42–44.
144. *Набойченко, С. С.* Никель Урала: история, проблемы, перспективы / С. С. Набойченко // Цв. металлы. — 2013. — № 9. — С. 94–97.
145. *Селиванов, Е. Н.* Применение электропечей постоянного тока для переработки уральских окисленных никелевых руд / Е. Н. Селиванов, И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова, С. В. Сергеева // Известия вузов. Цв. металлургия. — 2015. — № 3. — С. 27–33.
146. *Крупенко, И. Н.* Попутное производство благородных металлов при переработке окисленных никелевых руд / И. Н. Крупенко, В. Ф. Астафьев // Цв. металлы. — 1993. — № 7. — С. 21–23.
147. *Грейвер, Т. Н.* Поведение благородных металлов и рения при переработке окисленных никелевых руд и пути их извлечения / Т. Н. Грейвер, Е. В. Попков, А. И. Чернов // Цв. металлы. — 1994. — № 9. — С. 30–33.
148. *Petrova, A. M.* Prospects for the use of octyl alcohols at complex processing of technogenic waste containing rare and precious metals / A. M. Petrova, A. E. Nikolaev, E. A. Shchelokova, A. G. Kasikov // Materials of XII International science conference “Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials” (May 20–23, 2015). — Ust-Kamenogorsk, 2015. — P. 204–209.
149. *Кодолова, В. В.* Применение металлургической пыли для синтеза углеродных металлсодержащих наноструктур / В. В. Кодолова // Цв. металлургия. — 2007. — № 7. — С. 29–32.
150. Патент 2116840 Российская Федерация, МПК⁶ B03D 1/02. Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд : № 96114314/03 : заявл. 17.07.1996 : опубл. 10.08.1998, Бюл. № 22 / Блатов И. А. [и др.] ; ОАО «Горно-металлургический комбинат «Печенганикель». — Текст : непосредственный.
151. *Палант, А. А.* Технология рения / А. А. Палант, И. Д. Трошкина, А. М. Чекмарев, А. И. Костылев. — Москва : Галлея-Принт, 2015. — 329 с.
152. *Касиков, А. Г.* Экстракция рения (VII) три-изо-октиламином из серноокислых растворов / А. Г. Касиков, А. М. Петрова // ЖПХ. — 2006. — Т. 79, № 6. — С. 925–929.
153. *Касиков, А. Г.* Влияние концентрации серной кислоты на экстракцию рения (VII) третичными аминами / А. Г. Касиков, А. М. Петрова // Цв. металлы. — 2008. — № 1. — С. 69–71.
154. *Вяткина, Т. В.* Использование угольных волокон для извлечения рения из серноокислых растворов / Т. В. Вяткина // Научно-практические

- проблемы в области химии и химических технологий : сборник материалов научной конференции. — Апатиты. 2009. — С. 37–41.
155. *Касиков, А. Г.* Извлечение рения из отходов медно-никелевого производства ОАО «Кольская ГМК» с использованием экстракции и сорбции / А. Г. Касиков, А. М. Петрова, Т. В. Вяткина, И. Р. Елизарова // Сборник тезисов II Международного симпозиума по сорбции и экстракции «ISSE-2009», (9–14 ноября 2009 г., г. Владивосток). — Владивосток, 2009. — С. 98–100.
156. *Баймаков, Ю. В.* Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. — Москва : Metallurgizdat, 1963. — 616 с.
157. *Маргулис, Е. В.* Щелочное выщелачивание свинца при комплексной гидрометаллургической переработке свинцово-цинковых возгонов / Е. В. Маргулис, Э. А. Арчинова // Цв. металлы. — 1989. — № 3. — С. 49–51.
158. *Маргулис, Е. В.* Гидрометаллургическое извлечение свинца из кеков и пылей / Е. В. Маргулис, Н. В. Ходов // Цв. металлы. — 1990. — № 6. — С. 29–30.
159. *Şahin, M.* Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching Mehmet Şahin, Mehmet Erdem // Hydrometallurgy. — 2015. — Vol. 153. — P. 170–178.
160. *Струнников, С. Г.* Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов / С. Г. Струнников, Ю. А. Козьмин // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — № 13. — С. 483–490.
161. *Aydogan, S.* Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydogan, M. Erdemoglu, G. Ucar, A. Aras // Hydrometallurgy. — 2007. — Vol. 88. — P. 52–57.
162. *Aras, A.* Determination of leaching conditions of galena / Ali Aras, Tevfik Ağaçaayak // Academic J. Science. — 2013. — Vol. 2 (1). — P. 67–71.
163. *Карелов, С. В.* Комплексная переработка свинцово-оловянных кеков / С. В. Карелов // Цв. металлургия. — 1994. — № 2. — С. 17–20.
164. *Aydogan, S.* Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydogan, A. Aras, G. Ucar, M. Erdemoglu // Hydrometallurgy. — 2007. — Vol. 89. — P. 189–195.
165. *Сорокина, В. С.* Гидрометаллургический способ переработки свинцового сырья ацетатными растворами / В. С. Сорокина, М. П. Смирнов // Цв. металлы. — 1990. — № 6. — С. 28–29.
166. *Zhao-hui, G.* Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue / Guo Zhao-hui [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2010. — Vol. 20. — P. 2000–2005.
167. Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag / Golpayegany Mohammad Hasan,

- Abdollahzaden Ali Akbar // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2017. — Vol. 27. — P. 2704–2714.
168. Geidarov, A. A. Kinetics of leaching of lead sulfate in sodium chloride solutions / A. A. Geidarov, M. M. Akhmedov // Russian Metallurgy (Metally). — 2009. — No. 9. — P. 469–472.
169. Sinadinovic, D. Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions / D. Sinadinovic, Z. Kamberovic, A. Sutic // Hydrometallurgy. — 1997. — Vol. 47 (1). — P. 137–147.
170. Миронкина, Н. В. Разработка технологии извлечения неблагородных металлов из исходных концентратов и промпродуктов аффинажного производства : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Миронкина Наталия Викторовна. — Иркутск, 2013. — 19 с.
171. Bahram, B. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue / Behnajady Bahram, Moghaddam Javad // Research J. Chemistry and Environment. — 2011. Vol. 15 (2). — P. 1–8.
172. Chmielewski, T. Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates / T. Chmielewski [et al.] // Physicochem. Probl. Miner. Process. — 2017. — Vol. 53 (2). — P. 893–907.
173. Кондратьев, Ю. И. Выщелачивание полиметаллических руд сернокислотно-хлоридными растворами с добавкой некоторых реагентов / Ю. И. Кондратьев, И. Ю. Кондратьева, А. В. Мирецкий, З. В. Малиева // Известия вузов. Цв. металлургия. — 2006. — № 4. — С. 34–37.
174. Raghavan, R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal / R. Raghavan, P. K. Mohanan, S. R. Swarnkar // Hydrometallurgy. — 2000. — Vol. 58. — P. 103–116.
175. Миронкина, Н. В. Изучение растворимости сульфата свинца и хлорида серебра в растворах хлористого натрия / Н. В. Миронкина, О. Н. Вязовой, А. Д. Михнев, А. И. Рюмин // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М. Ф. Решетнева. — 2006. — С. 82–86.
176. Миронкина, Н. В. Выделение свинца из растворов выщелачивания / Н. В. Миронкина, А. Д. Михнев, Н. В. Марченко, О. В. Сочнева // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля : материалы X Международной научно-практической конференции. — Пенза, 2006. — С. 48.

177. *Миронкина, Н. В.* Соосаждение благородных металлов в сульфат свинца / Н. В. Миронкина, А. И. Рюмин, Г. А. Соркинова // Цв. металлы. — 2009. — № 7. — С. 48–49.
178. *Касиков, А. Г.* Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» / А. Г. Касиков [и др.] // Цв. металлы. — 1996. — № 7. — С. 16–20.
179. *Касиков, А. Г.* Выщелачивание пылей никелевой анодной плавки хлоридными растворами / А. Г. Касиков, Л. П. Лебедева // Проблемы эффективного использования сырья Кольского полуострова. — Апатиты, 1993. — С. 72–79.
180. *Касиков, А. Г.* Извлечение осмия и серебра из промпродуктов и отходов комбината «Североникель» / А. Г. Касиков [и др.] // Цв. металлы. — 2000. — № 10. — С. 19–22.
181. *Касиков, А. Г.* Высокотемпературная отгонка микропримесей из тонких пылей никелевой анодной плавки / А. Г. Касиков, П. Б. Громов // Цв. металлы. — 1995. — С. 28–30.
182. *Алексеева, Р. К.* Утилизация промывной серной кислоты сернокислотного цеха комбината «Североникель» / Р. К. Алексеева, Т. Г. Хатеева // Цв. металлы. — 1972. — № 12. — С. 61–62.
183. *Назаренко, И. И.* Аналитическая химия селена и теллура / И. И. Назаренко, А. Н. Ермаков. — Москва : Наука, 1971. — 251 с.
184. Патент № 2077599 Российская Федерация, МПК⁶ C22В 11/00, 7/00. Способ выделения серебра из отходов, содержащих тяжелые цветные металлы : № 94028189/02 : заявл. 27.07.94 : опубл. 20.04.97, Бюл. № 11 / Касиков А. Г. [и др.] ; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — Текст : непосредственный.
185. *Полянский, Н. Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец / Н. Г. Полянский. — Москва : Наука, 1986. — 357 с.
186. *Климов, Н. И.* Исследования по выщелачиванию тонкой пыли от обжига никелевого концентрата АО «Кольская ГМК» / Н. И. Климов, А. Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия «Химия и материаловедение». — 2017. — № 5, В. 1. — С. 77–83.
187. *Романтеев, Ю. П.* Металлургия свинца / Ю. П. Романтеев, А. Н. Федоров, С. В. Быстров, А. А. Комков. — Москва : Учеба, 2005. — 2014 с.
188. *Меретуков, М. А.* Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М. А. Меретуков. — Москва : Металлургия, 1985. — 221 с.
189. *Касиков, А. Г.* Экстракционное извлечение свинца (II) смесями на основе третичных аминов из хлоридных никелевых растворов / А. Г. Касиков, Л. В. Дьякова, Е. Г. Багрова // ЖПХ. — 2017. — Т. 90, вып. 5. — С. 629–634.
190. *Дьякова, Л. В.* Экстракционная очистка от свинца хлоридных растворов кобальтового производства / Л. В. Дьякова, А. Г. Касиков //

- Труды Кольского научного центра РАН. — 2015. — № 5 (31). — С. 128–130.
191. Патент № 2393244 Российская Федерация, МПК С22В 13/00, 3/24 (2006.01). Способ извлечения ионов свинца Pb^{2+} из кислых растворов : № 2008148641/02 : заявл. 09.12.2008 : опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18 / Воропанова Л. А. [и др.]. — Текст : непосредственный.
192. Волчек, К. М. Реализация технологии фракционной кристаллизации сульфата и хлорида натрия (компании “EVATHERM”, Швейцария) из сточных вод производства никелевого рафинирования АО «Кольская горно-металлургическая компания / К. М. Волчек [и др.] // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. — 2018. — Т. 9, В. 2–1. — С. 256–259.
193. Научно-техническая продукция по договору № 3388 «Оказание услуг по сопровождению пуска в работу участка переработки Pb-содержащих пылей РЦ». Пусковой регламент для передела очистки от свинца пыли рафцеха и узла извлечения серебра. — Апатиты, 2017. — 53 с.
194. Тюкин, Д. П. Промышленные испытания технологии извлечения свинца из пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя / Д. П. Тюкин, А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, К. М. Волчек // Цв. металлы. — 2018. — № 10. — С. 35–40.
195. Грейвер, Т. Н. Селен и теллур / Т. Н. Грейвер, И. Г. Зайцева, В. М. Косовер. — Москва : Metallurgia, 1977. — 296 с.
196. *Warszawsky, A.* The separation of platinum group metals in chloride media by isothiorium resins / A. Warszawsky [et al.] // *Separ. Purific. Methods.* — 1980. — Vol. 9, Iss. 2. — P. 209–265.
197. Адеева, Л. Н. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов // Вестник Омского университета. — 2013. — № 4 (70). — С. 128–131.
198. Адеева, Л. Н. Электрохимическое извлечение платины со смолы Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов, В. Ф. Борбат // Цв. металлы. — 2014. — № 2. — С. 55–57.
199. Мельников, А. М. Изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции ионов платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах с целью их разделения и концентрирования : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук / Мельников Алексей Михайлович. — Красноярск, 2013. — 21 с.
200. Арешина, Н. С. Сорбция благородных металлов и халькогенов из растворов выщелачивания пыли от обжига сульфидного никелевого концентрата / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. Вып. 2. III Всероссийская научная

- конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Ч. 1. — Апатиты, 2018. — С. 208–211.
201. *Блатов, И. А.* Получение активатора флотации из пылей медно-никелевого производства комбината «Североникель» / И. А. Блатов, О. А. Хомченко, В. И. Максимов, А. Г. Касиков // Цв. металлы. — 1997. — № 6. — С. 16–20.
202. *Касиков, А. Г.* Гидрометаллургическая переработка конвертерной пыли медного производства ОАО «Кольская ГМК» / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, И. Э. Мальц, Е. Г. Багрова // Цв. металлургия. — 2007. — № 1. — С. 15–20.
203. *Ритчи, Г. М.* Экстракция. Принципы и применение в металлургии / Г. М. Ритчи, А. В. Эшбрук. — Москва : Металлургия, 1983. — 407 с.
204. *Касиков, А. Г.* Извлечение серебра из остатков сернокислотного выщелачивания медных огарков обогатительными способами / А. Г. Касиков [и др.] // Сборник материалов V конгресса обогатителей стран СНГ : в 4 томах. Т. III. — Москва, 2005. — С. 18–19.
205. *Арешина, Н. С.* Переработка тонких пылей отражательной плавки медного концентрата ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, И. Э. Мальц, А. Г. Касиков, Ю. Н. Нерадовский // Цв. металлургия. — 2007. — № 2. — С. 8–13.
206. *Матусевич, Н. Л.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Н. Л. Матусевич. — Москва : Химия, 1968. — 301 с.
207. *Касиков, А. Г.* Гидрометаллургическая переработка тонких пылей медно-никелевого производства ОАО «Кольская ГМК» / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, И. Э. Мальц // Химическая технология. — 2010. — № 2. — С. 110–117.
208. Патент № 2346065 Российская Федерация, МПК С22В 15/00, 7/02, 3/04 (2006.01). Способ переработки пыли медного производства : № 2007122025/02 : заявл. 13.06.2007 : опубл. 10.02.2009, Бюл. № 4 / Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э. ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
209. Патент № 2348714 Российская Федерация, МПК С22В 15/00, 7/02, 3/04 (2006.01). Способ извлечения меди из сульфатсодержащей пыли медного производства : № 2007121965/02 : заявл. 13.06.2007 : опубл. 10.03.2009, Бюл. № 7 / Касиков А. Г., Арешина Н. С., Багрова Е. Г. ; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
210. Технологический регламент на проектирование схемы переработки конвертерной пыли металлургического цеха. — Мончегорск, 2006. — 22 с.

211. *Кудрявцев, А. А.* Химия и технология селена и теллура / А. А. Кудрявцев. — Москва : Высшая школа, 1961. — 285 с.
212. *Чижииков, Д. М.* Селен и селениды / Д. М. Чижииков, В. П. Счастливый. — Москва : Наука, 1964. — 320 с.
213. *Баркан, В. Ш.* Распределение осмия в сернокислотном переделе медно-никелевого производства и возможности его извлечения / В. Ш. Баркан, Е. В. Попков, В. М. Косовер, М. Д. Остроброд // Цв. металлы. — 1976. — № 10. — С. 25–27.
214. *Баркан, В. Ш. Л.* Распределение осмия по продуктам сернокислотного цеха медно-никелевого производства / В. Ш. Баркан, Т. Н. Грейвер, В. М. Косовер, М. Рахлина // Химическая промышленность. — 1978. — № 6. — С. 75–76.
215. Поведение спутников платины при пирометаллургической переработке медно-никелевых руд и пути их извлечения / Т. Н. Грейвер, В. М. Косовер, В. М. Баркан, Е. В. Попков // Цв. металлы. — 1976. — № 3. — С. 14–17.
216. *Грейвер, Т. Н.* Поведение осмия на металлургических переделах переработки сульфидных медно-никелевых руд на комбинате «Североникель» / Т. Н. Грейвер, Е. В. Попков, В. М. Баркан, В. М. Косовер // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений. — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 155–162.
217. *Попков, Е. В.* Некоторые вопросы поглощения четырехоксида осмия из газовой фазы растворами серной кислоты и разработка методов концентрирования осмия / Е. В. Попков, Т. Н. Грейвер, В. М. Косовер // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений. — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 211–217.
218. *Грейвер, Т. Н.* Извлечение осмия из газов пирометаллургического производства / Т. Н. Грейвер, В. М. Баркан, Е. В. Попков, В. М. Косовер // Тезисы доклада на X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. — Новосибирск, 1976. — С. 139.
219. *Грейвер, Т. Н.* Извлечение платиновых металлов и редких рассеянных элементов из сульфидного и окисленного сырья / Т. Н. Грейвер // Цв. металлы. — 1992. — № 2. — С. 30–34.
220. *Грейвер, Т. Н.* Поведение осмия при переработке шламов в химико-металлургическом цехе комбината «Североникель» / Т. Н. Грейвер [и др.] // Тезисы доклада на XIV Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов (Новосибирск, 26–28 июня 1989 г.). — Новосибирск, 1989. — Т. 3. — С. 17.
221. *Ладыго, А. С.* Поведение осмия на некоторых переделах Норильского комбината и пути его извлечения. Анализ и технология благородных металлов / А. С. Ладыго, В. Ф. Борбат, А. М. Орлов, Н. М. Синицын. — 1971. — С. 399–404.

222. *Ревин, В. П.* Изучение распределения осмия на предприятиях Норильского ГМК при переработке сульфидных медно-никелевых руд / В. П. Ревин, В. И. Деревцов, Л. Л. Токарь, Н. М. Сеницын // *Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений.* — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 143–148.
223. *Ревин, В. П.* Поведение осмия в металлургической цепочке Норильского комбината / В. П. Ревин, К. А. Большаков, Н. М. Сеницын // Тезисы доклада на X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. — Новосибирск, 1976. — С. 125.
224. *Абишева, З. С.* Физико-химические основы и разработка технологических схем извлечения галлия и осмия из нетрадиционных источников сырья : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Абишева Зинеш Садыровна. — Алматы, 1995. — 49 с.
225. *Абишева, З. С.* Поведение осмия при экстракции рения из сернокислых растворов / З. С. Абишева [и др.] // *Цв. металлы.* — 1994. — № 9. — С. 33–35.
226. *Mayboroda, A.* Solvent extraction of osmium (IV) from sulphuric acid solutions in the presence of chloride ions / A. Mayboroda, I. D. Troshkina, A. M. Chekmarev, H. Lang // *Hydrometallurgy.* — 2003. — No. 68. — P. 141–150.
227. *Mayboroda, A.* Behaviour of Os(IV) aquachloro and aquachlorohydroxo complexes in solvent extraction from sulphuric acid media / A. Mayboroda, H. Lang, I. D. Troshkina, A. M. Chekmarev // *Proceedings of the international Solvent Extraction Conference, ISEC.* — 2002. — P. 928–933.
228. *Трошкина, И. Д.* Экстракция осмия аминами из промывной серной кислоты / И. Д. Трошкина, А. Б. Майборода, А. В. Обручников // *Благородные и редкие металлы : сборник информационных материалов международной конференции (Донецк 19–22 сентября 1994 г.).* — Донецк, 1994. — Ч. II. — С. 7–8.
229. *Muller, H.* Trennung und charakterisierung von chloro-aquo-hydroxo-osmosen (IV) / H. Muller, H. Sheible, S. Martin // *Z. anorg. Allg. Chem.* — 1980. — No. 462. — P. 18–34.
230. *Большаков, К. А.* Химия осмия в сульфитных и сульфито-селенитных системах / К. А. Большаков [и др.] // *Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений.* — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 84–91.
231. *Боднарь, Н. М.* Синтез и изучение свойств сульфитокомплексов осмия (II) / Н. М. Боднарь [и др.] // *Известия вузов. Цв. металлургия.* — 2002. — № 6. — С. 21–26.
232. *Перфильев, Н. А.* Разработка способов извлечения радиогенного осмия из промпродуктов медного производства : специальность 05.16.03 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат

- диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Перфильев Николай Александрович. — Алма-Ата, 1992. — 20 с.
233. *Ливингстон, С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. — Москва : Мир, 1978. — 366 с.
234. *Палант, А. А.* Металлургия рения / А. А. Палант, И. Д. Трошкина, А. М. Чекмарев. — Москва : Наука, 2007. — 298 с.
235. *Бардин, В. А.* Взаимодействие между рениевой и серной кислотами / В. А. Бардин, К. И. Петров, К. А. Большаков // Журнал неорганической химии. — 1966. — Т. 11, вып. 9. — С. 2101–2107.
236. *Борисова, Л. В.* Соединения рения в присутствии восстановителей / Л. В. Борисова, Д. И. Рябчиков, Т. И. Яринова // Журнал неорганической химии. — 1968. — Т. 8, вып. 2. — С. 321–328.
237. *Борисова, Л. В.* Аналитическая химия рения / Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков. — Москва : Наука, 1974. — 319 с.
238. *Прокудина, Е. В.* Нейтрализация технической серной кислоты природным известняком на ОАО «Святогор» / Е. В. Прокудина, Д. Л. Тропников, А. В. Каратаева, О. В. Шукшина // Химическая технология. — 2015. — Т. 16, № 2. — С. 84–86.
239. *Баратов, Л. Г.* Проблемы очистки кислых промышленных сточных вод их нейтрализацией щелочными реагентами / Л. Г. Баратов, В. О. Бобков, Л. А. Воропанова // Вестник Владикавказского научного центра. — 2011. — Т. 11, № 4. — С. 54–56.
240. *Лебедь, А.* Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» / А. Лебедь, С. Набойченко, В. Шунин. — Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2015. — 112 с.
241. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: (Материалы Совещания по теории и практике) / [под общей редакцией Э. Н. Меркина]; Министерство цветной металлургии СССР. Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. — Москва, 1971. — 216 с.
242. *Абишева, З. С.* Исследование сорбции рения из производственных растворов промывной серной кислоты Балхашского медеплавильного завода на анионите А170 / З. С. Абишева [и др.] // Цв. металлы. — 2012. — № 7. — С. 57–61.
243. *Abisheva, Z. S.* Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan / Z. S. Abisheva, A. N. Zagorodnyaya // Hydrometallurgy. — 2002. — No. 63 (1). — P. 55–63.
244. *Abisheva, Z. S.* Recovery of radiogenic osmium-187 from sulfide cooper ores in Kazakhstan / Z. S. Abisheva, A. N. Zagorodnyaya, T. N. Bukurov // Platinum metals review. — 2001. No. 45 (3). — P. 1352–135.

245. *Загородняя, А. Н.* Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медного завода / А. Н. Загородняя, З. С. Абишева, А. С. Шарипова, Ж. Ж. Журамбеков // *Цв. металлы*. — 2016. — № 1. — С. 49–53.
246. *Загородняя, А. Н.* Получение перрената аммония из кислых сточных вод от промывки металлургических газов переработки медной шихты / А. Н. Загородняя, З. С. Абишева, А. С. Шарипова, С. Э. Садыканова // *Комплексное использование минерального сырья*. — 2014. — № 2. — С. 57–63.
247. *Оспанов, Е. А.* Разработка технологии комплексного извлечения рения и селена методом сорбции ионитами в сернокислотном цехе Балхашского медеплавильного завода Металлургического комплекса ТОО «Корпорация «Казахмыс» с получением высокочистого перрената аммония и элементарного селена / Е. А. Оспанов [и др.] // *Сера и серная кислота : сборник материалов 2-й научно-практической конференции*. — Москва : Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2011. С. 99–102.
248. *Петров, Г. В.* Извлечение рения из продуктов экстракционной переработки промывной кислоты медного производства / Г. В. Петров, С. Б. Фокина // *Науковедение : интернет-журнал*. — 2015. — Т. 7, № 2. — С. 114.
249. *Трошкина, И. Д.* Сорбция рения из сернокислых растворов импрегантами, содержащими триалкиламин / И. Д. Трошкина и др. // *Цв. металлургия. Известия вузов*. — 2017. — № 5. — С. 42–49.
250. *Гедгагов, Э. И.* Повышение эффективности использования сорбционных методов для переработки сильнокислых ренийсодержащих растворов / Э. И. Гедгагов, А. Д. Бессер, Ю. П. Полушкин, Б. А. Хмелев // *Химическая технология*. — 2005. — № 5. — С. 34–44.
251. *Блохин, А. А.* Извлечение рения из сернокислых растворов с помощью композиционного ионита на основе полимерного носителя и триалкиламина / А. А. Блохин, А. А. Копырин, М. А. Михайленко, Н. В. Никитин // *Цв. металлы*. — 2005. — № 2 — С. 59–62.
252. РГП «Жезказганредмет» : офиц. сайт. — URL: www.redmet.kz.
253. *Блохин, А. А.* Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения / А. А. Блохин, М. А. Михайленко // *Цв. металлы*. — 2019. — № 10. — С. 18–27.
254. *Захарьян, С. В.* Анионообменное разделение рения и селена в схемах получения перрената аммония / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов // *Химическая технология*. — 2012. — № 7. — С. 420–428.
255. *Гедгагов, Э. И.* Очистка насыщенных ионитов от примесей методом фронтально-градиентного вытеснения в схемах извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов / Э. И. Гедгагов, С. В. Захарьян,

- О. М. Синянская, Д. В. Захарьян // *Химическая технология*. — 2017. — Т. 18. — С. 504–514.
256. *Блохин, А. А.* Оценка возможности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты систем мокрой газоочистки медно-никелевого производства / А. А. Блохин, А. А. Амосов, Ю. В. Мурашкин // *Цв. металлы*. — 2006. — №. 8. — С. 94–98.
257. *Мальцева, Е. Е.* Влияние кислотности растворов на сорбцию рения и молибдена на некоторых слабоосновных анионитах / Е. Е. Мальцева, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин, М. А. Михайленко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. — 2012. — Т. 12, вып. 1. — С. 78–84.
258. *Мальцева, Е. Е.* Кинетика сорбции рения на макропористом и гелевом слабоосновных анионитах Purolite A170 и Purolite A172 из сернокислых растворов / Е. Е. Мальцева, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин // *ЖПХ*. — 2012. Т. 85, № 7. — С. 1061–1066.
259. *Захарьян, С. В.* Повышение экологической безопасности на предприятиях цветной металлургии за счет использования сорбционных процессов / С. В. Захарьян, Э. И. Гедгагов, А. Б. Юн // *Экология и промышленность России*. — 2018. — Т. 22, № 1. — С. 26–32.
260. *Самойлов, В. М.* Применение анионитов для удаления вредных примесей и извлечения ценных компонентов из промывной серной кислоты, поступающей на электролиз никеля / В. М. Самойлов, Г. В. Кузнецова, Р. А. Панкратова // *Новые направления интенсификации технологических процессов и повышения комплексности использования сырья в металлургии никеля и кобальта*. — Ленинград, 1982. — С. 98–103.
261. *Синицын, Н. М.* *Металлургия осмия* / Н. М. Синицын [и др.]. — Алма-Ата : Наука, 1981. — 186 с.
262. Патент 2044084 Российская Федерация, МПК⁶ C22B 11/00. Способ переработки осмийсодержащих продуктов : № 93029490/02 : заявл. 15.06.1993 : опубл. 20.09.1995, Бюл. № 26 / Грейвер Т. Н. [и др.] ; комбинат «Североникель» Российского ГК по производству цветных и драгоценных металлов «Норильский никель». — Текст : непосредственный.
263. *Касиков, А. Г.* Комплексная переработка отходов сернокислотного производства ОАО «Кольская ГМК» / А. Г. Касиков [и др.] // *Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения* : сб. тр. — Санкт-Петербург, 2003. — С. 13–16.
264. *Касиков, А. Г.* Техничко-экологическая оптимизация процесса получения осмата калия из отработанной ионообменной смолы / А. Г. Касиков [и др.] // *Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности : труды международного экологического конгресса*. — Санкт-Петербург, 1999. — С. 117–118.

265. *Арешина, Н. С.* Сопоставление эффективности различных окислителей в процессах извлечения осмия из ионообменной смолы / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков, П. Б. Громов ; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Апатиты, 1998. — 22 с. — Деп. в ВИНТИ РАН 29.01.1999 № 311-В99. — Текст : непосредственный.
266. *Арешина, Н. С.* Влияние состава окислительной смеси на степень деструкции смолы АМП и эффективность извлечения осмия при гидротермальной обработке / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков, П. Б. Громов ; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Апатиты, 2002. — 21 с. — Деп. в ВИНТИ РАН 12.02.2002 № 298-В2002. — Текст : непосредственный.
267. *Касиков, А. Г.* Совершенствование технологии извлечения осмия из отработанной ионообменной смолы АМП / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, В. В. Макаров, П. Б. Громов // Химическая технология. — 2000. — № 3. — С. 30–35.
268. Патент № 2131939 Российская Федерация, МПК⁶ C22B 11/00, 3/24. Способ извлечения осмия из ионообменной смолы : № 98111992/02 : заявл. 22.06.1998 : опубл. 20.06.1999, Бюл. № 17 / Касиков А. Г. [и др.] ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, ОАО «Комбинат «Североникель»». — Текст : непосредственный.
269. *Арешина, Н. С.* Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite» / Н. С. Арешина [и др.] / Сорбционные и хроматографические процессы. — 2011. — Т. 11, В. 5. — С. 689–693.
270. *Касиков, А. Г.* Исследование вещественного состава технологических илов комбината «Североникель» и пути их рационального использования / А. Г. Касиков, В. А. Сорокин, Ю. Н. Нерадовский // Материалы международное совещания «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» «Плаксинские чтения 2015». Иркутск, 2015. — С. 460–464.
271. *Петрова, В. И.* Использование отходов медно-никелевого производства для очистки сточных вод / В. И. Петрова, А. Г. Касиков, В. И. Захаров, Н. С. Арешина // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. — Санкт-Петербург, 1999. — Т. 1. — С. 326–328.
272. Патент № 2131849 Российская Федерация, МПК⁶ C02F 1/52, C01G 49/06, B01D 21/01. Способ получения коагулирующе-флокулирующего реагента и способ обработки воды : № 97119802/25 : заявл. 02.12.1997 : опубл. 20.06.1999, Бюл. № 17 / Петрова В. И. [и др.] ; Институт химии

- и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
273. *Копкова, Е. К.* Изучение возможности применения жидкостной экстракции в гидрометаллургической технологии железистых кеков медно-никелевого производства / Е. К. Копкова, А. Г. Касиков, О. А. Хомченко // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов. — Апатиты, 2001. — С. 15–21.
274. *Касиков, А. Г.* Усовершенствование способов утилизации сернокислых отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве : материалы V Международной конференции (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, 21 мая 2009 г.). — Усть-Каменогорск, 2009.
275. *Касиков, А. Г.* Поведение осмия при выщелачивании промпродуктов и отходов медно-никелевого производства промывной серной кислотой / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина // Благородные и редкие металлы : сборник информационных материалов II Международной конференции (Донецк, 23–26 сентября 1997 г.). — Донецк, 1997. — С. 142.
276. *Касиков, А. Г.* Изучение поведения осмия при использовании и нейтрализации промывной серной кислоты медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов. — Апатиты, 2001. — С. 34–39.
277. *Левин, А. М.* Электрохимическая регенерация серной кислоты из отработанных никель-марганцевых растворов / А. М. Левин, В. А. Брюквин, Г. И. Ануфриев // Цв. металлы. — 2001. — № 1. — С. 25–28.
278. *Мустафинова, А. С.* Извлечение серной кислоты из стоков металлургических предприятий / А. С. Мустафинова // Первый Международный симпозиум «Проблемы комплексного использования руд» (10–14 мая). — Санкт-Петербург, 1994. — С. 359.
279. *Baltazar, V.* The selective recovery and concentration of Sulphuric acid by electro dialysis / V. Baltazar, G. B. Harris, C. W. White // Hydrometallurgy. — 1992. — Vol. 30. — P. 463–481.
280. *Луконина, Л. А.* Сорбционное разделение кислот и солей цветных металлов с помощью анионообменных смол / Л. А. Луконина [и др.] // Тезисы доклада на I Всесоюзную конференцию по гидрометаллургии. — Москва, 1974. — С. 146–147.
281. *Кубасов, В. Л.* Экологически чистая технология переработки медного электролита с получением в качестве товарной продукции меди и никеля / В. Л. Кубасов, В. Ф. Травкин, А. Н. Кравченко //

- Энергосберегающие технологии в производстве тяжелых цветных металлов. Труды Гинцветмета. — Москва, 1992. — С. 10–17.
282. *Романов, А. А.* Изучение сорбции минеральных кислот из растворов цветной металлургии : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Романов Андрей Александрович. — Екатеринбург, 2004. — 23 с.
283. *Седельникова, Г. В.* Извлечение серной кислоты и разделение сульфатов меди и никеля методом жидкостной экстракции / Г. В. Седельникова [и др.] // Исследование процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов. Научные труды МИСиС. — Москва, 1976. — № 91. — С. 78–83.
284. *Склокин, Л. И.* Регенерация серной кислоты из маточников медеплавильного цеха комбината «Североникель» / Л. И. Склокин, С. М. Маслобоева, А. Ю. Сухоржевский // Цв. металлы. — 1996. — № 8. — С. 17–19.
285. *Склокин, Л. И.* Технологический регламент для выполнения опытно-промышленной установки извлечения экстракционным методом серной кислоты из упаренного раствора цеха электролиза меди / Л. И. Склокин, А. В. Тюремнов, В. Н. Шадрин. — Апатиты, 1996. — 10 с.
286. *Склокин, Л. И.* Регенерация серной кислоты из производственных растворов / Л. И. Склокин, А. В. Тюремнов, В. Т. Калинин // Химическая технология. — 2002. — № 8. — С. 25–31.
287. Патент № 2159293 Российская Федерация, МПК⁷ C22B 3/20, C01B 17/90. Способ переработки растворов, содержащих серную кислоту и цветные металлы : № 2000103985/02 : заявл. 21.02.2000 : опубл. 20.11.2000, Бюл. № 32.292 / Мироевский Г. П. [и др.] ; ОАО «Кольская ГМК». — Текст : непосредственный.
288. *Касиков, А. Г.* Применение и перспективы использования экстракционных процессов в отечественной технологии медно-никелевого сырья / А. Г. Касиков // Химическая технология. — 2002. — № 4. — С. 29–36.
289. *Kasikov, A. G.* Processing and recovery of sulphuric acid process by-products at “Severonikel” combine / A. G. Kasikov, M. V. Kudryakov, N. S. Areshina // Reports of International conference “Wasters from and for the metallurgy” (26–28 June, 2001, Varna, Bulgaria). — 2001. — P. 252–254.
290. *Зинде, Ю. Н.* Промышленное освоение технологии получения осмий-рениевых концентратов на комбинате «Североникель» / Ю. Н. Зинде, Т. Н. Грейвер, А. Н. Кулакова // Тезисы доклада на XII Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, (Москва, 1–3 ноября 1993 г.). — Москва, 1993. — С. 269.
291. *Меламед, Б. Г.* Перспективные направления переработки мокрых растворов газоочистки серноокислотного производства / Б. Г. Меламед, И. Н. Крупенко, О. Н. Лукашевич, А. Н. Кунах // Современные тенденции

- развития технологии никель-кобальтового производства. — Ленинград, 1989. — С. 115–118.
292. *Голубев, В. Н.* Использование электролиза с жидкими экстракционными мембранами для извлечения и концентрирования осмия и золота из водных растворов / В. Н. Голубев, Б. А. Пурин, С. К. Тимофеева, Т. А. Филатова // Тезисы доклада на Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. — Новосибирск, 1976. — С. 177.
293. *Гарсун, В. К.* О выделении селена из растворов минеральных кислот металлической медью / В. К. Гарсун, А. И. Кузин // ЖПХ. — 1967. — В. 6. — С. 1252–1259.
294. *Каменев, В. Ф.* Утилизация отходов сернокислотных производств цинковой подотрасли / В. Ф. Каменев, Л. В. Фадеева // Цв. металлы. — 1984. — № 6. — С. 24–26.
295. *Беньяш, Е. А.* Способ утилизации промывной кислоты сернокислотных производств цинковых заводов / Е. А. Беньяш, Н. И. Усцова, Т. И. Гнатышенко, И. Ф. Федорова // Цв. металлы. — 1986. — № 11. — С. 28–30.
296. Шидловская, И. П. Комплексная утилизация сточных вод медеплавильных предприятий : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шидловская Ирина Петровна. — Екатеринбург. 2006. — 23 с.
297. Патент № 2057197 Российская Федерация, 6С22 В 61/00, 11/00. Способ получения сульфидного рениевого концентрата из сернокислых растворов сложного состава : № 93058170/02 : заявл. 28.12.1993 : опубл. 27.03.2006, Бюл. № 9 / Грейвер Т. Н. [и др.] ; АО «Металлургия редких металлов». — Текст : непосредственный.
298. *Ладыго, А. С.* Химическая технология извлечения осмия в металлургии / А. С. Ладыго [и др.]. — Москва : ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. — 1975. — 84 с.
299. Патент № 2275327 Российская Федерация, МПК С01В 19/02 (2006.01). Способ осаждения элементарного селена из кислых сульфатных растворов, содержащих селен (VI) : № 2004126476/15 : заявл. 31.08.2004 : опубл. 27.04.06, Бюл. №12 / Грейвер Т. Н. [и др.] ; ОАО «Институт Гипроникель» — Текст : непосредственный.
300. Патент № 2592596 Российская Федерация, МПК С02F 1/62 (2006.01). Способ очистки растворов от селена и мышьяка : № 2014153095/05 : заявл. 25.12.2014 : опубл. 27.07.2016, Бюл. № 21 / Королев А. А. [и др.] ; ОАО «Уралэлектромедь». — Текст : непосредственный.
301. Zhang, Fu-yuan. Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes / Fu-yuan Zhang,

- Ya-jie Zheng, Guo-min Peng // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2017. — Vol. 27. — P. 917–924.
302. *Mokmeli, M.* Modeling of selenium and tellurium removal from copper electrowinning solution / M. Mokmeli, D. Dreisinger, B. Wassink // Hydrometallurgy. — 2015. — Vol. 153. — P. 12–20.
303. *Mokmeli, M.* Thermodynamics and kinetics study of tellurium removal with cuprous ion / M. Mokmeli, D. Dreisinger, B. Wassink // Hydrometallurgy. — 2014. — Vol. 147–148. — P. 20–29.
304. *Mokmeli, M.* Kinetics study of selenium removal from copper sulfate-sulfuric acid solution / M. Mokmeli, D. Dreisinger, B. Wassink // Hydrometallurgy. — 2013. — Vol. 139. — P. 13–25.
305. *Абдугалимова, С. Ш.* Сорбция осмия из ренийсодержащих растворов // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений / С. Ш. Абдугалимова, Э. А. Симкин, А. Н. Загородняя, З. С. Абишева. — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 98–104.
306. *Пахолков, В. С.* Ионообменное разделение селена и теллура / В. С. Пахолков, Е. Ф. Дрейпа // Ионообменное разделение селена и теллура. Электрохимические, химические и сорбционные процессы в новой технике. — Свердловск : УПИ, 1998. — С. 83–84.
307. *Nebeker, N.* Recovery of rhenium from solution by ion exchange / N. Nebeker, J. B. Hiskey // Hydrometallurgy. — 2012. — Vol. 125–126. — P. 64–68.
308. *Zakharyan, S.* Study on rhenium sorption at high rate from washing acid of the sulphuric acid plant at balkhash copper plant / Zakharyan S., A. B. Yun, E. I Gedgagov., I. V. Terentieva // 8th Intern. Symp. on technetium and rhenium: Science and utilization: Book of abstracts (La Baule — Pornichet, France, 29 Sept. 3 Oct. 2014). — Nantes : Subatech, 2014. — P. 58.
309. *Virolainen, S.* Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling / S. Virolainen, M. Laatikainen, T. Sainio // Hydrometallurgy. — 2015. — Vol. 158. — P. 74–82. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.026>.
310. *Stewart, I. I.* The separation of tellurium and selenium by polyurethane form sorbents / I. I. Stewart, A. Chow // Talanta. — 1993. — Vol. 40, Issue 9. — P. 1345–1352.
311. *Chowdhury, M. R.* Separation by solvent extraction of tellurium (IV) and selenium (IV) with tri-n butyl phosphate: some mechanistic aspects / Madhusree R. Chowdhury, Shyamal K. Sanyal // Hydrometallurgy. — 1993. — Vol. 32. — P. 189–200.
312. Патент № 2057071 Российская Федерация, МПК⁶ C01G 47/00, 55/00, 28/00. Способ извлечения рения, осмия и мышьяка из ренийсодержащей промывной серной кислоты : № 93016631/26 : заявл. 31.03.1993 : опубл. 27.06.1996, Бюл. № 9 / Трошкина И. Д. [и др.] ; Московский

- химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева. — Текст : непосредственный.
313. *Загорулько, А. В.* Поведение осмия при переработке медных концентратов на Джесказганском горнометаллургическом комбинате / А. В. Загорулько [и др.] // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений. — Алма-Ата : Наука, 1979. — С. 218–222.
314. Патент № 2034785 Российская Федерация, МПК⁶ C01G 47/00, 55/00. Способ получения осмиевого концентрата : № 93016632/26 : заявл. 31.03.1993 : опубл. 10.05.1995, Бюл. № 13 / Трошкина И. Д., Майборода А. Б., Малыхин В. Ф., Чекмарев А. М., Обручников А. В.; Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева. — Текст : непосредственный.
315. *Зеликман, А. Н.* Экстракция рения из серноокислых растворов органическими растворителями / А. Н. Зеликман, Л. М. Дрэган // ЖНХ. — 1967. — Т. 12, № 1. — С. 261–268.
316. *Касиков, А. Г.* Экстракция рения (VII) три-изо-октиламином из серноокислых растворов / А. Г. Касиков, А. М. Петрова // ЖПХ. — 2006. — Т. 79, № 6. — С. 925–929.
317. *Kasikov, A. G.* Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions / A. G. Kasikov, A. M. Petrova // Russ. J. Appl. Chem. — 2006. — Vol. 79, No. 6. — P. 914–919.
318. *Касиков, А. Г.* Рециклинг рения / А. Г. Касиков, А. М. Петрова. — Москва : Инфра-М, РИОР, 2014. — 96 с.
319. *Соловьев, А. В.* Использование вибрационных колонн в обогащительных и гидрометаллургических процессах цветной металлургии / А. В. Соловьев, П. Б. Громов, А. Г. Касиков, А. И. Косяков // Цв. металлы. — 1996. — № 8. — С. 42–44.
320. Патент № 2291840 Российская Федерация, МПК C01G 47/00, 55/00 (2006.01). Способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты : № 2005108797/15 : заявл. 28.03.2005 : опубл. 20.01.2007, Бюл. № 2 / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, А. М. Петрова ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
321. Патент № 2216507 Российская Федерация, МПК⁷ C01B 17/90, C22B 3/26. Способ переработки раствора, содержащего серную кислоту и примесные элементы : № 2002106430/12 : заявл. 11.03.2002 : опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32 / Склокин Л. И., Тюремнов А. В., Ковалевский В. П., Калинин В. Т. ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.

322. *Фролов, Ю. Г.* Влияние *n*-октилового спирта на экстракцию серной кислоты / Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский // ЖНХ. — 1965. — Т. 10, вып. 3. — С. 697–702.
323. *Шмидт, В. С.* О влиянии кислотно-основных взаимодействий экстрагента и разбавителя на экстракцию / В. С. Шмидт, Э. А. Межов, С. С. Новикова // Радиохимия. — 1967. — Т. 9, вып. 3. — С. 317–321.
324. *Арешина, Н. С.* Перспективные направления снижения потерь осмия при переработке медно-никелевого сырья / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы : сборник трудов научной конференции (1 апреля 2003 г., Апатиты). — Апатиты, 2003. — С. 69–71.
325. *Касиков, А. Г.* Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, М. В. Кудряков, О. А. Хомченко // Химическая технология. — 2004. — № 6. — С. 25–31.
326. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая. Технические условия (с поправками) : [офиц. изд.]. — Москва : стандартинформ, 2014. — 37 с.
327. *Петрова, А. М.* Жидкостная экстракция мышьяка из кислых технологических растворов фосфорорганическими экстрагентами и их смесями / А. М. Петрова, А. Г. Касиков // Химическая технология. — 2018. — № 2. — С. 64–73.
328. *Петрова, А. М.* Возможности жидкостной экстракции для извлечения мышьяка из кислых технологических растворов высокомолекулярными спиртами, гидроксамовыми кислотами, аминами и синергетическими смесями экстрагентов / А. М. Петрова, А. Г. Касиков // Химическая технология. — 2018. — № 3. — С. 125–134.
329. *Борисова, Л. В.* Аналитическая химия рения / Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков. — Москва : Наука, 1974. — 319 с.
330. *Касиков, А. Г.* Технологический регламент для выполнения ТЭР по экстракционной технологии переработки промывной серной кислоты комбината «Североникель» с получением солей осмия и рения / А. Г. Касиков. — Апатиты, 2003. — 26 с.
331. *Кульчицкий, Н. А.* Современное состояние рынков селена и соединений на его основе / Н. А. Кульчицкий, А. В. Наумов // Известия вузов. Цв. металлургия. — 2015. — № 3. — С. 40–48.
332. *Коровин, С. С.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология : в 3 книгах. Кн. III / С. С. Коровин, В. И. Букин, П. И. Федоров, А. М. Резник. — Москва : МИСИС, 2003. — 440 с.
333. *Ladriere, J.* Reduction of selenic acid by copper in the presence of cupric ions / J. Ladriere // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1973. — No. 199, Vol. 82 (1–2). — P. 122.
334. *Mokmeli, M.* Fundamental studies in selenium and tellurium removal from copper sulfate-sulfuric acid solutions with application to industrial

- purification circuits (Conference, Victoria, Canada) / M. Mokmeli, D. B. Dreisinger, B. Wassink // Hydrometallurgy. — 2014.
335. *Мардарь И. И.* Гидрометаллургические извлечение селена из продуктов экстракционной переработки промывной кислоты медного производства : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : диссертация на соискание степени кандидата технических наук / Мардарь Ирина Игоревна. — Санкт-Петербург, 2015. — 120 с.
336. *Арешина, Н. С.* Утилизация некондиционных сернокислых растворов и пульп газоочистки комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков, И. Э. Мальц, В. Я. Кузнецов // Цв. металлургия. — 2008. — № 8. — С. 32–38.
337. *Касиков, А. Г.* Разработка процессов утилизации и комплексной переработки промпродуктов газоочистки медного производства ОАО «Кольская ГМК» / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, И. Э. Мальц // Инновационные достижения и решения для усовершенствования технологических процессов на предприятиях горно-металлургического комплекса : сб. ст. — Санкт-Петербург, 2008. — С. 28–32.
338. *Арешина, Н. С.* К вопросу утилизации растворов системы очистки пылегазового потока медно-никелевого производства / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Труды XIV Всероссийской научной конференции с Международным участием «Ферсмановская научная сессия». (Апатиты, 3–4 апреля 2017 г.). — 2017. — С. 380–382.
339. *Тер-Оганесянц, А. К.* Получение богатого осмиевого концентрата из промпродукта переработки электролитных шламов / А. К. Тер-Оганесянц, Э. Ф. Грабчак, С. Л. Кирпиченков, Г. Н. Дылько // Тезисы Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. — Москва, 2006. — С. 234–235.
340. *Большаков, К. А.* Способы обогащения осмиевых концентратов / К. А. Большаков [и др.] // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений. — Алма-Ата, 1979. — С. 184–192.
341. Патент № 2326176 Российская Федерация, МПК С22В 11/00, 3/04 (2006.01). Способ извлечения осмия из кеков, содержащих селен и цветные металлы : № 2006130365/02 : заявл. 22.08.2006 : опубл. 10.06.2008, Бюл. № 16 / Глазков В. Б. [и др.] ; ОАО «ГМК “Норильский никель”». — Текст : непосредственный.
342. Патент № 2227814 Российская Федерация, МПК⁷ С22В 11/00, 7/00, 9/14. Способ отгонки осмия в газовую фазу из сернокислотных шламов медного производства : № 2002125764/02 : заявл. 24.09.2002 : опубл. 27.04.2004, Бюл. № 12 / Сидлецкий Я., Табакаев Н. — Текст : непосредственный.
343. *Тер-Оганесянц, А. К.* К вопросу получения осмиевых концентратов в ЗФ ОАО «ГМК Норильский никель» / А. К. Тер-Оганесянц [и др.] // Цв. металлы. — 2004. — № 11. — С. 57–60.

344. Загородняя А. Н. Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода — альтернативный источник получения селена на предприятии : [обзор] / А. Н. Загородняя // Комплексное использование минерального сырья. — 2018. — № 4 (307). — С. 46–55.
345. Линник, К. А. Состав шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода / К. А. Линник [и др.] // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. — 2019. — № 1. (10). — С. 181–189.
346. Пономарев, В. Д. Извлечение селена из шламов сернокислотных заводов / В. Д. Пономарев, Е. А. Букетов, Г. А. Кононенко // Известия вузов. Цв. металлургия. — 1979. — № 6. — С. 85–92.
347. Мастюгин, С. А. Переработка медеэлектролитных шламов: эволюция технологии / С. А. Мастюгин, С. С. Набойченко // Металлургия цветных металлов. — 2012. — № 5. — С. 15–21.
348. Патент № 2393256 Российская Федерация, МПК С22В 61/00, С25С 1/22, С22В 7/00 (2006.01). Способ извлечения селена из шламов электролиза меди : № 2008152289/02 : заявл. 29.12.2008 : опубл. 27.06.2010, Бюл. 18 / Грейвер Т. Н. [и др.] — Текст : непосредственный.
349. ГОСТ 10298-79 Селен технический. Технические условия (с изменениями № 1–5). — Москва : Изд-во стандартов, 2004. — 15 с.
350. Арешина, Н. С. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков, И. Э. Мальц, Т. Р. Зенкевич // Цв. металлы. — 2011. — № 11. — С. 62–65.
351. Kasikov, A. G. New engineering solutions in utilization of gas purification products of the Kola MMC copper process / A. G. Kasikov, N. S. Areshina // Fundamental science and technology — promising developments. — North Charleston, 2013. — Vol. 2. — P. 147–150.
352. Арешина, Н. С. Возможности получения дополнительной продукции при решении проблем утилизации медьсодержащих отходов и возвратных продуктов газоочистки на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Север и рынок: формирование экономического порядка. — 2014. — № 3. — С. 101–103.
353. Арешина, Н. С. Исследование поведения и концентрирование благородных металлов при утилизации продуктов сернокислотного отделения комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Комплексное использование минерального сырья. — 2014. — № 3. — С. 11–17.
354. Арешина, Н. С. Получение концентратов и соединений благородных металлов при переработке продуктов газоочистки комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения).

- Алматы, 16–19 сентября 2014 г.) : материалы международного совещания. — Караганда : Арко, 2014. — С. 407–409.
355. Обзор рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России. — Москва : Инфолайн, 2018. — 57 с.
356. *Боресков, Г. К.* Катализ в производстве серной кислоты / Г. К. Боресков. — Москва : Госхимиздат, 1954. — 348 с.
357. *Жарский, И. М.* Электрохимические процессы в ванадийсодержащих растворах / И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. — 2010. — № 3. — С. 29–34.
358. Новый китайский стандарт привел к резкому удорожанию ванадия // Новости металлургии. — URL: <http://metaldaily.ru/news/news109319.html>. — Дата публикации: 25.10.2018.
359. *Серегин, А. Н.* Рециклинг ванадия из отработанных катализаторов / А. Н. Серегин, А. С. Кириченко // Вторичные металлы. — 2008. — № 4. — С. 70–72.
360. *Phuong, N. X.* Oxidative regeneration study of spent V₂O₅ catalyst from sulfuric acid manufacture / Nguyen Xuan Phuong, Nguyen Le Phuc, Tri Van Tran, Luong Ngoc Thuy // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. — 2018. — Vol. 125, Iss. 2. — P. 887–900.
361. *Винаров, И. В.* Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления SO₂ – СВД / И. В. Винаров, О. В. Владимирова, И. В. Починок, Р. Г. Янкелевич // Комплексное использование минерального сырья. — 1992. — № 6 (168). — С. 77–81.
362. *Терлихбаева, А. Ж.* Комплексная утилизация отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / А. Ж. Терлихбаева, Ю. Н. Фильцев, В. А. Козлов // Комплексное использование минерального сырья. — 1994. — № 3 (183). — С. 87.
363. *Ho, E. M.* Recovery of vanadium from spent catalysts and alumina residues / E. M. Ho [et al.] // Papers presented at the international symposium 'Hydrometallurgy '94' organized by the Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, and held in Cambridge, England, 11–15 July. — 1994. — P. 1105–1121.
364. *Колобов, Г. А.* Извлечение редких металлов из отработанных катализаторов / Г. А. Колобов, В. И. Иващенко // Технологии и оборудование для утилизации трудноперерабатываемых отходов цветной металлургии. — Донецк : Дон ИЦМ, 1995. С. 116–128.
365. *Biswas, R. K.* Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst / R. K. Biswas, M. Wakihara, M. Taniguchi // Hydrometallurgy. — 1985. — Vol. 14. — P. 219–230.
366. *Безруков, И. Я.* Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / И. Я. Безруков,

- С. Э. Кляйн, С. С. Набойченко // Горн. журн. — 1997. — № 11–12. — С. 244–249.
367. *Петухов, О. Ф.* Разработка и опытно-промышленные испытания технологии получения пятиоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / О. Ф. Петухов [и др.] // Горный вестник Узбекистана. — 2017. — № 1 (67). — С. 106–114.
368. *Сирина, Т. П.* Технология переработки ОВК, получающихся при производстве серной кислоты / Т. П. Сирина, Т. И. Красненко // Тезисы докладов VII Всероссийского совещания (16–20 сентября 1996 г., Пермская обл., г. Чусовой). — 1996. — С. 78–18.
369. *Мизин, В. Г.* Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В. Г. Мизин, Е. М. Рабинович, Т. П. Сирина. — Екатеринбург : УрО РАН, 2005. — 416 с.
370. *Gaballah, I.* Processing of spent catalysts by selective chlorination / I. Gaballah, M. Djona // Extract. Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt: Pros. in honor Paul E. Quenau Int. Symp., Denver, Colo. — 1993. — Vol. 1. — P. 1253–1268.
371. *Jong, B. W.* Proposed methods for recovering critical metals from spent catalysts / B. W. Jong, R. E. Siemens // Recycle and Secondary Recovery of Metals : Proc. of the International Symposium. — 1985. — P. 477–488.
372. *Mazurek, K.* Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution / K. Mazurek // Hydrometallurgy. — 2010. — Vol. 103, No. 1–4. — P. 19–24.
373. *Mazurek, K.* Recovery of vanadium, potassium and iron from spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange process / Krzysztof Mazurek // Hydrometallurgy. — 2013. — Vol. 134–135. — P. 26–31.
374. *Флейтлих, И. Ю.* Получение пятиоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства с применением экстракции / И. Ю. Флейтлих, И. В. Равдоникас, В. В. Денисов // Исследования по технологии экстракционного разделения неорганических веществ : сборник тезисов докладов Всесоюзного совещания (23–25 сентября 1986). — Апатиты, 1986. — С. 19–20.
375. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests / C. Erust [et al.] // Waste Management. — 2016. — Vol. 49. — P. 455–461.
376. *Garcia, J.* Mulero Leaching of vanadium from sulfuric acid manufacture spent catalysts / J. Garcia, M. Lozano, D. Vivancos // Rev. Met. CENIM. — 2001. — Vol. 37, No. 1. — P. 18–23.
377. *Khorfan, S.* Recovery of vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid / S. Khorfan, A. Whoud, Y. Reda //

- Periodica polytechnica Ser. Chem. Eng. — 2001. — Vol. 45, No. 2. — P. 131–137.
378. *Разыков, З. А.* Промышленное освоение выпуска чистого пентаоксида ванадия из отработанного ванадиевого катализатора на базе уранового производства / З. А. Разыков [и др.] // Цв. металлы. — 2004. — № 1. — С. 40–42.
379. *Zeng, L.* A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I. Metallurgical processes / L. Zeng // Hydrometallurgy. — 2009. — Vol. 98, No. 1–2. — P. 1–9.
380. *Zeng, L.* A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II. Separation and purification / L. Zeng., C. Yong Cheng // Hydrometallurgy. — 2009. — Vol. 98, No. 1–2. — P. 10–20.
381. *Mishra, D.* Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs / D. Mishra [et al.] // Hydrometallurgy. — 2007. — Vol. 88, Iss. 3–4. — P. 202–209.
382. *Aung, K. M.* Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger* / K. M. Aung, Y. P. Ting // J. Biotechnology. — 2005. — Vol. 116. — P. 159–170.
383. *Седельникова, М. Б.* Керамические пигменты для строительной керамики / М. Б. Седельникова, В. М. Погребенков, В. В. Горбатенко, Е. Я. Кауцман // Стекло и керамика. — 2009. — № 9. — С. 3–7.
384. *Седельникова, М. Б.* Пигменты для окрашивания строительных материалов / М. Б. Седельникова, Н. В. Лисеенко, В. В. Горбатенко // Вестник науки Сибири. — 2011. — № 1 (1). — С. 677–681.
385. *Радченко, С. Л.* Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов / С. Л. Радченко, Ю. С. Радченко, С. Е. Орехова // Стекло и керамика. — 2009. — № 4. — С. 29–31.
386. *Касиков, А. Г.* Проблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот отработанных продуктов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков // Север и рынок: формирование экономического порядка. — 2013. — № 1. — С. 48–52.
387. *Касикова, Н. И.* О возможности совместной утилизации отработанных ванадиевых катализаторов и отходящих сернистых газов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков, М. В. Маслова // Цв. металлы. — 1999. — № 8. — С. 37–39.
388. *Герасимова, Л. Г.* Пигменты и наполнители из природного титан-содержащего сырья и техногенных отходов / Л. Г. Герасимова. — Апатиты, 2001. — 96 с.
389. Патент № 2167212 Российская Федерация, МПК⁷ C22B 11/00, 7/00, B01J 23/96. Способ переработки материала на основе углерода, содержащего благородный металл : № 99113392/02 : заявл. 28.06.99 : опубл. 20.05.01, Бюл. № 14 / Касиков А. Г., Громов П. Б., Романова Л. М.,

- Демидов К. А. ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В.Тананаева Кольского научного центра РАН ; ОАО «Кольская ГМК». — Текст : непосредственный.
390. *Громов, П. Б.* Утилизация палладиевых катализаторов на углеродных носителях / П. Б. Громов, А. Г. Касиков // *Химическая технология.* — 2002. — № 3. — С. 10–15.
391. *Касиков, А. Г.* О возможности безотходной совместной утилизации отработанных ванадиевых и палладиевых катализаторов в условиях медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, М. В. Кудряков, Н. И. Касикова, П. Б. Громов // *Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства (промышленность, транспорт, сельское хозяйство) : сборник докладов III Всероссийской научно-практической конференции (Пенза, 16–17 октября, 2003).* — 2003. — С. 101–103.
392. Патент № 2081834 Российская Федерация, МПК⁶ C01G 31/00, 31/02. Способ извлечения ванадия из отработанных катализаторов окисления диоксида серы : № 95107636/25 : заявл. 12.05.1995 : опубл. 20.06.1997, Бюл. № 17 / Касиков А. Г. [и др.] ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
393. *Касикова, Н. И.* Использование экстракционного метода при утилизации отработанных ванадиевых катализаторов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков // *Химическая технология.* — 2000. — № 5. — С. 28–31.
394. *Калинников, В. Т.* Использование смесей на основе фосфорорганических кислот для экстракции ванадия (IV) из модельных и технологических сернокислотных растворов / В. Т. Калинин, А. Г. Касиков, Н. И. Касикова // *Химическая технология.* — 2008. — № 11. — С. 585–590.
395. *Касикова, Н. И.* Влияние разбавителей на экстракционную способность фосфорорганических кислот при извлечении ванадия (V) из сернокислых растворов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков // *ЖПХ.* — 2007. — № 6. — С. 894–89.
396. *Касикова, Н. И.* Получение чистого оксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы с применением экстракционных методов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков, Т. Е. Щур // *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов : материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Апатиты, 8–11 апреля 2008 г.).* — Апатиты, 2008. — Т. 1. — С. 98–100.
397. *Касиков, А. Г.* Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской ГМК / А. Г. Касиков // *Цв. металлы.* — 2012. — № 7. — С. 29–35.

398. *Петунина, Н. И.* Экстракция ванадия из производственных растворов / Н. И. Петунина, В. Г. Плюснин // Труды Института химии УФАН СССР. — 1963. — Вып. 7. — С. 67–72.
399. А. с. № 157783 СССР, МПК С22В. Способ извлечения ванадия из сернокислых растворов экстракцией / Плюснин В. Г., Петунина Н. И., Ивакин А. А. : № 802243/22-2 : заявл. 04.11.1962 : опубл. 14.10.1963, Бюл. № 19. — Текст : непосредственный.
400. *Ивакин, А. А.* Экстракция ванадия из отработанных растворов смесью вторичных жирных спиртов / А. А. Ивакин [и др.] // Труды Института химии УФАН СССР. — 1966. — Вып. 10. — С. 3–10.
401. *Копач, С.* Экстракция ванадия (V) алифатическими спиртами из сернокислых растворов / С. Копач, Л. Пайдовски // ЖНХ. — 1971. — Т. XVI, вып. 2. — С. 451–456.
402. *Касиков, А. Г.* Экстракция ванадия (V) из кислых растворов изомерами октилового спирта / А. Г. Касиков, В. Н. Петров, А. М. Петрова // ЖПХ. — 2013. — Т. 86, № 3. — С. 384–387.
403. *Сонгина, О. А.* Редкие металлы / О. А. Сонгина. — 3-е изд. — Москва : Metallurgia, 1964. — 568 с.
404. Патент № 2492254 Российская Федерация, МПК С22В 34/22, 3/26 (2006.01). Способ извлечения ванадия из кислых растворов : № 2012127321/02 : заявл. 29.06.2012 : опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25 / Касиков А. Г., Петров В. Н., Петрова А. М. ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. — Текст : непосредственный.
405. *Касиков, А. Г.* Получение пентаоксида ванадия из отработанных катализаторов контактного окисления диоксида серы с использованием жидкостной экстракции / А. Г. Касиков, В. Н. Петров // Сборник тезисов докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии — 2012» с элементами научной школы для молодежи (21–25 мая 2012 г., г. Тула). — Москва : Изд-во МИТХ, 2012. — С. 315.
406. Статистический бюллетень. Основные показатели охраны окружающей среды. 02–19. — Москва, 2019. — 114 с.
407. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2018 году». — Мурманск, 2019. — 185 с.

ISBN 978-5-91137-410-5



Касиков Александр Георгиевич

Заведующий лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН. В 1979 году окончил Ленинградский технологический институт. Заслуженный химик РФ, член-корреспондент Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы, кандидат химических наук, доцент. Сферой научных интересов является исследование и разработка экстракционных и сорбционных процессов извлечения цветных, редких и благородных металлов, а также утилизация и комплексная переработка металлургических отходов с получением новых реагентов и материалов. Автор более 300 научных трудов, в том числе 2 монографий и 40 патентов РФ на изобретения.

a.kasikov@ksc.ru



Арешина Наталья Станиславовна

Старший научный сотрудник лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, кандидат технических наук. В 1989 году окончила Ленинградский горный институт им. Г. В. Плеханова. Область научных интересов - утилизация и комплексная переработка отходов и промежуточных продуктов металлургических производств с извлечением цветных, редких и благородных металлов. Соавтор более 80 научных трудов, в том числе монографии и 5 патентов на изобретения.

n.reshina@ksc.ru