

Научная статья
УДК 669.015.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

ГЛУБОКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СВИНЦА И СЕРЕБРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ГАЗООЧИСТКИ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Наталья Станиславовна Арешина¹, Александр Георгиевич Касиков²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Показана возможность глубокого извлечения свинца и серебра из маточных растворов осаждения свинцового кека, полученных при переработке промежуточных продуктов газоочистки никелевого производства. Очистку растворов предложено проводить с применением анионообменной сорбции доступным отечественным ионитом ЭДЭ-10П, что обеспечивает извлечение свинца и серебра до 78 и 93 % соответственно. Извлечение элементов предотвратит накопление свинца в основной технологии и обеспечит снижение потерь серебра.

Ключевые слова:

свинец, серебро, сорбция

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Арешина Н. С., Касиков А. Г. Глубокое извлечение свинца и серебра при переработке свинецсодержащих продуктов газоочистки акционерного общества «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

Original article

DEEP RECOVERY OF LEAD AND SILVER IN PROCESSING OF LEAD-CONTAINING GAS PURIFICATION PRODUCTS OF KOLA MMC

Natalya S. Areshina¹, Alexander G. Kasikov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The possibility of deep recovery of lead and silver from the mother liquors of lead cake precipitation, obtained during the processing of intermediate products of gas cleaning of nickel production, is shown. Purification of solutions is proposed to be carried out using anion-exchange sorption with an available domestic ion exchanger ЭДЭ-10П, which ensures the recovery of lead and silver up to 78 and 93 %, respectively. Recovery of elements will prevent the accumulation of lead in the main technology and ensure the reduction of losses of silver.

Keywords:

lead, silver, sorption

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Areshina N. S., Kasikov A. G. Deep recovery of lead and silver in processing of lead-containing gas purification products of Kola MMC // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

Введение

С целью выведения свинца из основной технологии катодного никеля в 2018 г. в АО «Кольская ГМК» реализована схема переработки пылей от обжига никелевого концентрата (участок обессвинцевания) [1]. С IV квартала 2020 г., после обеспечения стабильной работы установки, до начала IV квартала 2022 г. из никелевого производства выведено более 4 т свинца (рисунок), получено свыше 8 т свинцового концентрата с содержанием Pb 55–65 мас. %. Известно, что серебро при совместном присутствии со свинцом по мере переработки исходного продукта частично выщелачивается хлоридным раствором, из которого соосаждается на свинцовом кеке [2–6]. Маточный сульфатно-хлоридный раствор, образующийся

в результате осаждения свинца, направляется в основное производство, однако превышение регламентных значений концентрации свинца может привести к накоплению этого элемента в продуктах технологии и снижению качества катодного никеля.



Динамика вывода свинца из никелевого производства в АО «Кольская ГМК»

Для извлечения микроколичеств элементов из растворов одним из наиболее перспективных является метод сорбции [7]. Авторами [8] разработан способ очистки концентрированных хлоридных никелевых растворов от свинца с применением сорбции на анионите ЭДЭ-10П в Cl^- форме. Для сорбционного извлечения Pb из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов предложены также аниониты АМП, АМ-26 [9]. В [10] отмечено, что наиболее избирательно в хлоридных растворах свинец поглощают смолы, содержащие определенные формы вторичных аминогрупп. Изучение закономерностей сорбции ионов свинца ионами различных классов также представлены в работах [11–15], где авторы отмечают сильное влияние на показатели сорбции не только функциональных свойств собственно сорбента, но и pH и ионной силы, концентрации ионов свинца и других характеристик раствора. Одной из первых промышленных установок по применению ионообменной сорбции в цветной металлургии была установка по очистке хлоридного кобальтового раствора от свинца и цинка для получения высокочистого кобальта в Норильске [16], которая в настоящее время не функционирует.

Следует отметить, что в связи с реорганизацией основного производства на комбинате «Североникель» непрерывно происходят изменения и в составе продуктов системы очистки пылегазовой фазы, что требует дополнительного изучения их состава и усовершенствования методов переработки.

Результаты

В настоящей работе проведены исследования по глубокому извлечению Pb и Ag из маточных сульфатно-хлоридных растворов от осаждения свинцового кека. В качестве исходных использовали модельные растворы, полученные в лабораторных условиях по действующей технологии, а также реальные растворы АО «Кольская ГМК».

С целью выявления наиболее эффективного и, в то же время, более доступного сорбента для извлечения свинца и серебра опробованы иониты зарубежного и отечественного производства, проведена их сопоставительная оценка с применением растворов, не содержащих Cu и Ni (табл. 1).

Таблица 1
Среднее извлечение свинца и серебра из модельного маточного раствора, не содержащего примеси Ni и Cu

Ионит	Функциональная группа	E, %	
		Pb	Ag
1	2	3	4
Purolite A500 сильноосновный макропористый	Четвертичный амин	40,0	86,5
Purolite PFA 600 сильноосновный гелевый	То же	33,3	92,0
Purolite PFA460 сильноосновный гелевый	»	46,7	96,0
Lewatit TP 107 макропористый	»	70,0	96,1
Lewatit MonoPlus MP 68 макропористый	Четвертичный амин / третичный амин; свободное основание	80,9	96,3

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
АМП	Бензилпиридиновые аминокгруппы	75,1	96,1
ЭДЭ-10П сильноосновная гелевая	Вторичные, третичные и четвертичные алифатические аминокгруппы	77,4	92,5
АН 31 слабоосновная гелевая	Вторичные и третичные алифатические аминокгруппы	72,7	91,0

Примечание. 35 мг/л Pb и 3.1 мг/л Ag, $t = 40^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 10$, $\tau = 1$ ч, иониты в Cl^- форме.

Показано, что наиболее высокая степень извлечения свинца для отечественных анионитов достигается при использовании анионита ЭДЭ-10П, содержащего, помимо четвертичных аминокгрупп и третичных аминов, вторичные амины, что согласуется с данными, полученными другими авторами [10]. Эффективность данного ионита вполне сопоставима с применением ионита Lewatit MonoPlus MP68 (страна производства — Германия), поставки которого в настоящее время затруднены. Степень извлечения серебра была достаточно высокой практически для всех анионитов.

Эксперименты по сорбционному извлечению Pb и Ag из растворов, содержащих Ni и Cu, подтвердили целесообразность применения смолы ЭДЭ-10П (табл. 2), что позволило снизить концентрацию свинца в растворе до 8 мг/л при обеспечении высокой степени извлечения серебра.

Таблица 2

Среднее извлечение свинца и серебра из растворов, содержащих примеси Ni и Cu

Раствор	C Pb исх., мг/л	C Ag исх., мг/л	Ионит	C Pb ост., мг/л	C Ag ост., мг/л	E Pb, %	E Ag, %
1	30,0	3,8	ЭДЭ-10П	8,2	0,50	73	87
2	45,0	5,9	ЭДЭ-10П	10,0	0,60	78	90
			АН-31	12,0	0,95	73	84
			АМП	10,0	0,26	62	96

Примечание. 1 — модельный раствор; 2 — производственный раствор с установки, $t = 40^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 10$, $\tau = 1$ ч.

Увеличение продолжительности сорбции в статических условиях до 3 ч способствует повышению степени извлечения свинца на 3–5 %, что свидетельствует о возможности достижения более высокого извлечения при длительном контакте фаз в динамических условиях.

Регенерацию ионита проводили в две стадии: водная отмывка и десорбция свинца 2 %-м раствором HCl. Установлено, что основное количество свинца извлекается на первой стадии, водный десорбат содержал до 69 мг/л свинца, в то время как дополнительная обработка слабокислым раствором HCl приводила к получению растворов, содержащих до 21 мг/л Pb.

Дополнительно изучена возможность применения анионита ЭДЭ-10П для извлечения свинца из высококонцентрированных хлоридных растворов выщелачивания пыли взамен операции осаждения свинца сульфатным раствором, которая имеет ряд недостатков (в частности, четырехкратный избыток сульфатного раствора по отношению к хлоридному, необходимый для осаждения). Исходный раствор содержал, мг/л: Pb 1820, Ag 160. Сорбция в течение 1 ч при $T : Ж = 1 : 10$ и температуре 40°C позволила извлечь более 92 % свинца и 80 % серебра при минимальном остаточном содержании элементов 8,2 и 25 мг/л соответственно, что свидетельствует о перспективности продолжения исследований в данном направлении. Расчетная величина рабочей обменной емкости ЭДЭ-10П для сорбции свинца из хлоридного раствора составила 18–20 мг/г воздушносухой смолы, однако учитывая, что данный показатель зависит от различных факторов, в том числе анионного и катионного фона растворов, планируется проведение дополнительных систематических исследований в динамическом режиме.

Выводы

Показана возможность глубокого сорбционного извлечения свинца и серебра из маточных сульфатно-хлоридных растворов от осаждения свинцового кека с применением отечественного анионита ЭДЭ-10П. Степень извлечения Pb и Ag из данных растворов составила 73–78 и 87–93 % соответственно в зависимости от катионного фона растворов. Глубокая очистка маточных растворов осаждения от свинца и серебра позволит использовать их в основной технологии при обеспечении высокого качества катодного никеля, а также предотвратить безвозвратные потери благородного металла — серебра.

Степень извлечения свинца из концентрированных по этому элементу хлоридных растворов составила 92 %, что свидетельствует о перспективности применения сорбционного способа для переработки растворов от выщелачивания продуктов газоочистки в схеме их переработки.

Список источников

1. Тюкин Д. П., Касиков А. Г., Арешина Н. С., Волчек К. М. Промышленные испытания технологии извлечения свинца из пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя // Цветные металлы. — 2018. — № 10. — С. 35–40.
2. Bahram B., Javad M. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue // Research Journal of Chemistry and Environment. — 2011. — Vol. 15 (2). — P. 1–8.
3. Chmielewski T., Gibas K., Borowski K., and etc. Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates // Physicochemical Problems of Mineral Processing. — 2017. — Vol. 53 (2). — P. 893–907.
4. Raghavan R., Mohanan P.K., Swarnkar S.R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal // Hydrometallurgy. — 2000. — V. 58. — P. 103 — 116.
5. Миронкина Н. В., Вязовой О. Н., Михнев А. Д., Рюмин А. И. Изучение растворимости сульфата свинца и хлорида серебра в растворах хлористого натрия // Вестник Сибирского Государственного аэрокосмического университета им. М.Ф. Решетнева. — 2006. — С. 82–86.
6. Миронкина Н. В., Рюмин А. И., Соркина Г. А. Соосаждение благородных металлов в сульфат свинца // Цветные металлы. — № 7 — 2009. — С. 48–49.
7. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., Розманов В. М., Пахолков В. С., Чemezov В. А. Иониты в цветной металлургии. М., Металлургия, 1975. — 352 с.
8. Колонина Н. П. Удаление малых количеств меди, свинца и цинка из никелевых и кобальтовых хлоридных растворов методом ионного обмена // Журнал прикладной химии. — 1960. — Т. XXXIII, Вып. 11. — С. 2475–2480.
9. Патент РФ 2 393 244 (13). Способ извлечения ионов Pb^{2+} из кислых растворов / Воропанова Л. А., Гагиева З. А., Пухова В. П., Вильнер Н. А. Заявка: 2008148641/02, 09.12.2008. (24). Дата начала отсчета срока действия патента: 09.12.2008. Опубликовано: 27.06.2010, Бюл. № 18.
10. Плешков М. А., Соколова Н. А., Новожилова К. С. Исследование возможности очистки никелевых и кобальтовых растворов от свинца и марганца сорбционными методами // Горный журнал. — 2005. — С. 141–143.
11. Алосманов Р. М. Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Современные наукоемкие технологии. — 2010. — № 5. — С. 28–33.
12. Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Сенчакова И. Н., Осипова А. В., Юшкова Э. Ю. Влияние природы комплексообразующей группы функциональных материалов на основе сополимера стирола с дивинилбензолом на сорбцию свинца (II) // Ученые записки Орловского государственного университета. — 2015 — № 4 (67). — С. 120–123.
13. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И. Оценка эффективности сорбции ионов свинца(II) с помощью моделей кинетики и изотермы сорбции // Теоретическая и прикладная экология. — 2021. — № 3. — С. 44 м–51.
14. Хушвактов С. Ю., Жураев М. М., Муртозакулов М. Р. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция ионов свинца (II) нового поликомплексона содержащий amino-и сульфогруппы // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. — 2022. — № 9 (102). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14243>.
15. Udeh, N. U, Agunwamba, J. C. Equilibrium and Kinetics Adsorption of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution Using Bamboo Based Activated Carbon // The International Journal of Engineering and Science (IJES). — 2017 — V. 6, Issue 2. — P. 17–26.
16. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. — М.: Металлургия, 1976. — 360 с.

References

1. Tyukin D. P., Kasikov A. G., Areshina N. S., Volchek K. M. Promyshlennyye ispytaniya tekhnologii izvlecheniya svinca iz pyli ot obzhiga nikelovogo koncentrata v pechah kipyashchego sloya [Industrial testing of technology for the extraction of lead from dust from the roasting of nickel concentrate in fluidized bed furnaces]. *Cvetnye metalli* [Non-ferrous metals], 2018, no. 10, pp. 35–40. (In Russ.).
2. Bahram B., Javad M. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2011, vol. 15 (2), pp. 1–8.
3. Chmielewski T., Gibas K., Borowski K., and etc. Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, vol. 53 (2), pp. 893–907.
4. Raghavan R., Mohanan P. K., Swarnkar S. R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 58, pp. 103–116.
5. Mironkina N. V., Vyazovoj O. N., Mihnev A. D., Ryumin A. I. Izuchenie rastvorimosti sul'fata svinca i hlorida serebra v rastvorah hloristogo natriya. *Vestnik Sibirskogo Gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. M. F. Reshetneva*, 2006, pp. 82–86. (In Russ.).
6. Mironkina N. V., Ryumin A. I., Sorkina G. A. Soosazhdenie blagorodnykh metallov v sul'fat svinca [Co-precipitation of noble metals to lead sulfate]. *Cvetnye metalli* [Non-ferrous metals], 2009, no. 7, pp. 48–49. (In Russ.).
7. Lebedev K. B., Kazancev E. I., Rozmanov V. M., Paholkov V. S., Chemezov V. A. *Ionity v cvetnoj metallurgii* [Ionites in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1975, 352 p. (In Russ.).
8. Kolonina N. P. Udaleniye mal'kh kolichestv medi, svinca i cinka iz nikel'nykh i kobalt'nykh hloridnykh rastvorov metodom ionnogo obmena [Removal of small amounts of copper, lead and zinc from nickel and cobalt chloride solutions by ion exchange]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of Applied Chemistry], 1960, V. XXXIII, Vyp. 11, pp. 2475–2480. (In Russ.).
9. Patent RF 2 393 244 (13). Voropanova L. A., Gagieva Z. A., Puhova V.P., Vil'ner N. A. Sposob izvlecheniya ionov Pb^{2+} iz kislykh rastvorov [Method for extracting Pb^{2+} ions from acidic solutions]. Zayavka [Application]: 2008148641/02, 09.12.2008. (24) Data nachala otscheta sroka dejstviya patenta [Starting date of the patent term]: 09.12.2008. Publ: 27.06.2010. Bull. No 18. (In Russ.).

10. Pleshkov M. A., Sokolova N. A., Novozhilova K. S. Issledovanie vozmozhnosti oчитki nikel'nykh i kobalt'nykh rastvorov ot svinca i manganca sorbcionnymi metodami [Study of the Possibility of Cleaning Nickel and Cobalt Solutions from Lead and Manganese by Sorption Methods]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2005, pp. 141–143. (In Russ.).
11. Alosmanov R. M. Issledovanie processa sorbcii ionov svinca fosforsoderzhashchim polimernym sorbentom [Study of lead ion sorption process by phosphorus-containing polymeric sorbent]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2010, no 5, pp. 28–33. (In Russ.).
12. Oskotskaya E. R., Gribov E. N., Senchakova I. N., Osipova A. V., Yushkova E. Yu. Vliyaniye prirody kompleksobrazuyushchey gruppy funktsional'nykh materialov na osnove sopolimera stirola s divinilbenzolom na sorbciiyu svinca (II) [Influence of the Nature of the Complexing Group of Functional Materials Based on a Copolymer of Styrene with Divinylbenzenes on the Sorption of Lead (II)]. *Uchenye zapiski Orlovskogo gosudarstvennogo universiteta* [Scientific Notes of the Oryol State University], 2015, no 4 (67), pp. 120–123. (In Russ.).
13. Skugoreva S. G., Kantor G. Ya., Domracheva L. I. Otsenka effektivnosti sorbcii ionov svinca(II) s pomoshch'yu modelej kinetiki i izotermiy sorbcii [Evaluation of the Efficiency of Sorption of Lead(II) Ions Using Models of Sorption Kinetics and Isotherms]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and applied ecology], 2021, no 3, pp. 44 m–51. (In Russ.).
14. Hushvaktov S. Yu., Zhuraev M. M., Murtozakulov M. R., Bekchanov D. Zh., Muhammediev M. G. Sorbcia ionov svinca (II) novogo polikompleksa soderzhashchij amino- i sul'fogruppy [Sorption of lead (II) ions of a new polycomplexone containing amino and sulfo groups]. *Universum: tekhnicheskie nauki: elektron. nauchn. zhurn.* [Universum: technical sciences: electron. sci. j.], 2022, no. 9 (102). (In Russ.). Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14243>.
15. Udeh, N. U., Agunwamba, J. C. Equilibrium and Kinetics Adsorption of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution Using Bamboo Based Activated Carbon. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2017, vol. 6, Issue 2, pp. 17–26.
16. Borbat V. F., Leshch I. Yu. *Novye processy v metallurgii nikelya i kobal'ta* [New processes in nickel and cobalt metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 360 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией.

Information about the authors

N. S. Areshina — PhD (Eng.), Senior Researcher;

A. G. Kasikov — PhD (Chem.), Leading Researcher, Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 26.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 26.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.