

На правах рукописи



ВОИНКОВ Роман Сергеевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ
МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в АО «Уралэлектромедь» и на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научный руководитель – **Набойченко Станислав Степанович**,
член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Стрижко Леонид Семёнович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», профессор кафедры цветных металлов и золота;

Архипов Павел Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН», старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов

Ведущая организация: ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов», г. Иркутск

Защита состоится 25 декабря 2015 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «___» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Медеелектролитные шламы образуются при рафинировании меди и содержат помимо золота и серебра ряд весьма ценных компонентов: селен, теллур, сурьма, висмут, свинец, олово и др. Традиционные технологии переработки медеелектролитных шламов основаны на использовании высокотемпературных процессов - обжиг, спекание, плавка и основной целью имеют получение серебряно-золотого сплава, а также товарных селена и теллура. Остальные компоненты шламов, как вредные примеси, выводят в отвальные шлаки или шламы газоочистки, которые представляют собой опасные отходы и требуют значительных затрат на их захоронение, а извлечение ценных компонентов затруднительно ввиду устойчивости соединений гомогенного оксидно-силикатного шлака.

С учетом сырьевой дефицитности малых цветных металлов при их возрастающей востребованности актуальным является научное обоснование и разработка комплексной переработки шламов, при которой попутные металлы извлекаются в товарные продукты. Все это предопределяет интерес к гидрометаллургической технологии переработки шламов, включающей селективное выщелачивание цветных металлов и дробное выделение товарных продуктов из полученных растворов.

Разработанная ООО «Институт «Гипроникель» совместно с АО «Уралэлектромедь» технология обогащения медеелектролитных шламов на основе окислительного автоклавного выщелачивания с последующей флотацией полученного продукта позволяет не только получить концентрат благородных металлов, но и выделить свинец и сурьму в отдельный продукт – хвосты флотации, содержащий минимальное количество благородных металлов.

Настоящая диссертационная работа посвящена поиску оптимальной технологии извлечения из хвостов флотации медеелектролитных шламов свинца, сурьмы и благородных металлов на основе детального изучения их физико-химических свойств и поведения в различных средах.

Степень разработанности темы исследования

Ранее была предложена, научно обоснована и опробована гидрометаллургическая технология извлечения благородных металлов, селена, теллура из медеелектролитных шламов, которая основывается на применении автоклавного окислительного выщелачивания шлама и последующей флотации. По данной технологии проведены испытания в полупромышленном масштабе, имеется патент РФ на изобретение, разработан технологический регламент для проектирования.

Для создания полностью гидрометаллургической технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов необходимо разработать и обосновать технологическую схему извлечения в готовую продукцию свинца и сурьмы из хвостов флотации.

Цель работы

Разработка научно-обоснованной технологии извлечения свинца, сурьмы и благородных металлов из промпродуктов шламового производства – хвостов флотации с минимальным воздействием на окружающую природную среду.

Задачи исследования:

- исследовать кинетику выщелачивания соединений свинца в растворах комплексонов;
- определить оптимальные параметры процесса выщелачивания хвостов флотации в комплексонах – двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоне Б) и оксиэтилидендифосфоновой кислоте (ОЭДФ);
- обосновать выбор комплексона с технологической и экономической точек зрения;
- определить возможность и оптимальные условия процесса электрорафинирования сурьмяно-свинцового сплава с получением марочной сурьмы, извлечением свинца в продукт, пригодный для реализации, концентрированием благородных металлов в шламе электрорафинирования.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. В процессе извлечения свинца в растворы комплексонов из хвостов флотации шлама выявлены закономерности изменения фазового состава продукта, установлено, что причиной неполного выщелачивания свинца является наличие химически устойчивого соединения свинца с сурьмой ($2\text{PbO}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$).

2. Определены экспериментальные энергии активации реакций комплексообразования окисульфата свинца: 12,846 кДж/моль для раствора трилона Б и 11,318 кДж/моль для раствора ОЭДФ. Рассчитанные величины энергий активаций характерны для реакций, протекающих в диффузионной области.

Практическая значимость работы

Разработана и экономически обоснована технология комплексной переработки хвостов флотации медеэлектролитного шлама с извлечением свинца, сурьмы и благородных металлов.

Определены оптимальные параметры процесса выщелачивания хвостов в растворах трилона Б и ОЭДФ с извлечением свинца. Обоснован выбор наиболее приемлемого комплексона.

Определены оптимальные параметры электрорафинирования сурьмяно-свинцового анода с получением катодной сурьмы, соответствующей марке Су-2. Показано, что интенсифицировать процесс электрорафинирования возможно путем использования нестационарного режима электролиза.

Разработан способ очистки сурьмяного электролита на основе щелочно-водно-глицератного раствора от примесей – свинца, мышьяка, олова и висмута с получением сурьмы марки Су-2.

Произведена оценка сквозного извлечения золота и серебра в анодный шлам электрорафинирования сурьмяно-свинцового сплава.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии комплексной переработки хвостов флотации медеэлектролитных шламов составит 12,8 млн. руб./год при сроке окупаемости 9,0 года.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования являются метод вращающегося дискового образца, потенциостатические и динамические электрохимические методы (IPС-рго).

В качестве *объекта исследования* выбраны хвосты флотации медеэлектролитных шламов.

Использованы методы планирования эксперимента, математического моделирования, пакеты специально разработанных компьютерных программ управления и сбора данных лабораторного эксперимента, обработки результатов.

При анализе исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов пользовались аттестованными современными физико-химическими методами: растровая электронная микроскопия (электронный микроскоп «JEM 2100» с приставкой для микроанализа «Oxford Inca»), рентгеноструктурный анализ (рентгеновские дифрактометры «Bruker D8 Advance», XRD 7000C «Shimadzu»), атомно-абсорбционная спектрометрия (Shimadzu AA 7000).

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология комплексной переработки многокомпонентного свинец-сурьмянистого продукта - хвостов флотации медеэлектролитного шлама, которая включает следующие операции: выщелачивание хвостов в растворе ОЭДФ – осаждение свинца из раствора ОЭДФ – плавка кека обессвинцевания – электрорафинирование сурьмяно-свинцового сплава с очисткой электролита, что позволяет получить товарную сурьму, свинцовый концентрат, а также обогащенный благородными металлами шлам.

2. Процесс растворения оксисульфата свинца в растворах комплексонов протекает в диффузионной области в соответствии со следующими кинетическими уравнениями:

$$V = k \cdot \exp(-1545/T) - \text{для раствора трилона Б};$$

$$V = k \cdot \exp(-1361/T) - \text{для раствора ОЭДФ}.$$

3. Разделение свинца и сурьмы электрохимическим способом из бинарного сплава в щелочно-глицератном электролите, включающее очистку электролита от примесей (свинца, мышьяка, олова и висмута) и регенерацию глицерина и гидроксида натрия, с получением сурьмы марки Су-2.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, постановка и непосредственное участие в проведении исследований и укрупненных испытаний, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке научных публикаций и патентов на изобретение, технико-экономической оценке эффективности предложенной технологии.

Достоверность результатов обеспечивается представительностью и надежностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, использованием достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний.

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- Международных совещаниях «Современные проблемы обогащения и комплексной переработки минерального сырья – Плаксинские чтения» (Петрозаводск, 2012; Томск, 2013; Алматы, 2014; Иркутск, 2015);
- V Международном конгрессе «Цветные металлы 2013» (Красноярск, 2013).
- Международной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (Верхняя Пышма, Свердловская область, 2013)
- Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014)
- Конгресс с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2014).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, 2 патента РФ на изобретения, и 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях; подана 1 заявка на патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 3 приложений, изложенных на 128 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 49 таблиц; список литературы состоит из 76 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В первой главе приведены механизм и особенности образования медеэлектrolитных шламов, представлен их фазовый состав, сведения по химическому составу шламов, получаемых на различных предприятиях мира.

Проведен критический анализ гидрометаллургических способов удаления свинца из анодных шламов с использованием гидроксида натрия, соляной кислоты, ацетата аммония, этилендиамина и других растворителей.

Отмечено, что при выщелачивании свинца растворы трилона Б и ОЭДФ удается регенерировать, что является значительным их преимуществом.

Обсуждаются особенности комплексообразования свинца и сурьмы в растворах этилендиаминтетраацетата натрия и оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

Описаны способы извлечения сурьмы из оксидного сырья. Рассмотрены преимущества и недостатки каждой из схем переработки.

Анализируется глицератный способ переработки сурьмосодержащих материалов, позволяющий выщелачивать оксидные соединения сурьмы водным раствором глицерина и гидроксида натрия, с последующим ее выделением из раствора электроэкстракцией. Использование данного способа позволяет увеличить производительность на сурьмяных предприятиях в 2,5 раза на стадии выщелачивания и в 4-5 раз на стадии электролиза по сравнению с сульфидно-щелочным методом, а также уменьшить энергетические затраты более чем вдвое.

Одним из наиболее перспективных методов обогащения шламов и, в том числе, извлечения из них свинца и сурьмы является флотация.

К преимуществам флотации шламов относятся: высокое извлечением благородных металлов в концентрат и свинца, сурьмы в хвосты, сокращение объема незавершенного производства, уменьшение производственного цикла по благородным металлам, существенно меньшее воздействие на окружающую природную среду за счет вывода из шлама летучих соединений свинца, сурьмы, мышьяка до плавки на серебряно-золотой сплав.

Однако для флотации характерны низкая эффективность, невозможность прямой флотации для шламов, применение вспомогательных операций с целью окисления одних компонентов шлама и восстановления других, дополнительного измельчения, использование дополнительных дорогостоящих реагентов.

Эффективным методом обогащения шламов явился разработанный в ООО «Институт Гипроникель» совместно с АО «Уралэлектромедь» способ окислительного автоклавного выщелачивания с последующей флотацией шламов (рисунок 1).



Рисунок 1 – Разработанная технологическая схема комплексной переработки медьэлектролитных шламов

Технология позволяет извлечь в концентрат 99,8 % суммы золота и серебра и перевести в хвосты 89 % свинца и 78,8 % сурьмы.

Вторая глава посвящена исследованиям по извлечению свинца из хвостов флотации медьэлектролитных шламов. Приведены данные по изучению микроструктуры проб хвостов флотации методом растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп «JEM 2100» с приставкой для микроанализа «Oxford Inca»). Результаты исследований выявили сложную, многофазную структуру хвостов флотации (рисунок 2). В составе их отдельных зерен содержание элементов колеблется в достаточно широких пределах, что также подтверждает многофазность объекта исследований.

Согласно результатам проведенного рентгеноструктурного анализа хвостов флотации (дифрактометр «Bruker D8 Advance»), основными соединениями в исходном материале являются: сульфат свинца, оксид олова (IV), станнаты свинца и цинка, сульфат меди, теллурид свинца-олова ($Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$), сульфоарсенид меди $Cu_{1.4}As_{0.9}S_2$, соединения типа $SbAsO_4$, $2PbO \cdot Sb_2O_5$, оксид сурьмы (III), оксисульфат свинца $PbO \cdot PbSO_4$.

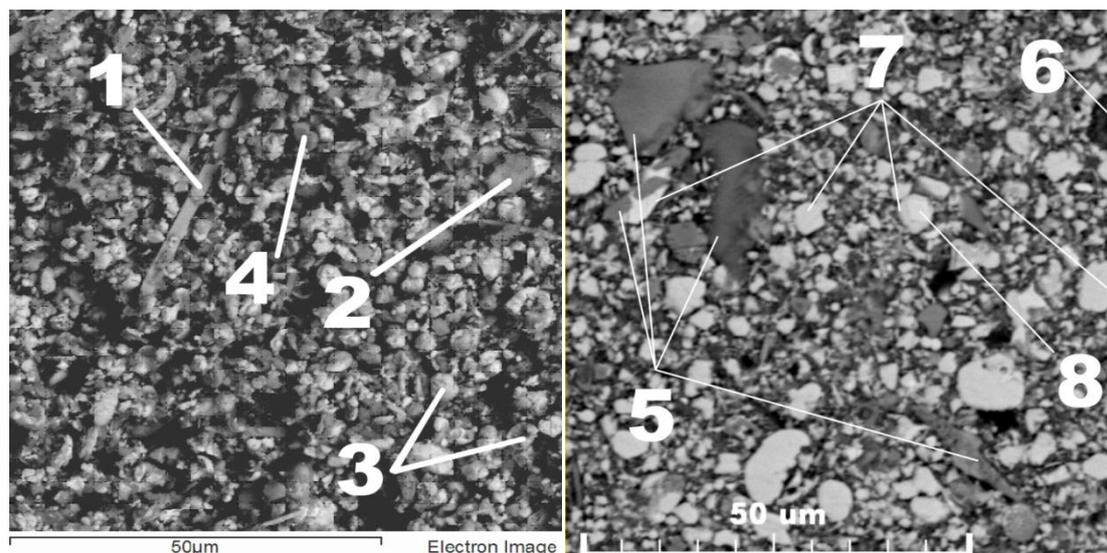


Рисунок 2– Структура пробы хвостов флотации медеелектролитного шлама
 1 – оксидная фаза свинца-олова, 2 – оксидная фаза мышьяка-сурьмы, 3 – $2\text{PbO}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$, 4 – оксидная фаза свинца-сурьмы-серы, 5 – оксид олова (IV), 6 – фаза олова, 7 – сульфат свинца, 8 – оксидная фаза сурьмы-висмута

Состав хвостов флотации медеелектролитных шламов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав хвостов флотации медеелектролитных шламов, %

Pb	Sb	As	Bi	Sn	Cu
33,21-39,9	12,0-23,85	1,83-3,95	0,45-0,75	2,37-3,8	0,7-0,83
Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te
0,03-0,05	0,24-0,407	<0,01-0,022	<0,01-0,025	0,15-0,27	1,37-1,51

С учетом элементного и фазового составов материала в качестве растворителя – выщелачивающего агента были опробованы, как кислые (азотнокислые), так и щелочные (спекание с карбонатом натрия) среды, однако поисковые эксперименты оказались не результативны по причине извлечения в раствор 40 % свинца. В связи с этим нами исследованы условия выщелачивания хвостов флотации медеелектролитных шламов в растворах комплексонов – трилоне Б и ОЭДФ.

Кинетику растворения оксисульфата свинца, как одного из основных соединений, присутствующих в данном продукте шламового производства, изучали методом вращающегося дискового образца. Для приготовления диска оксисульфата свинца использовали реактив состава – $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, изготовленного по ТУ 6-09-17-210-88 с содержанием свинца не менее 81 %. Использовали диск диаметром 20 мм, его клеивали в обойму из фторопласта.

Схема установки приведена на рисунке 3.

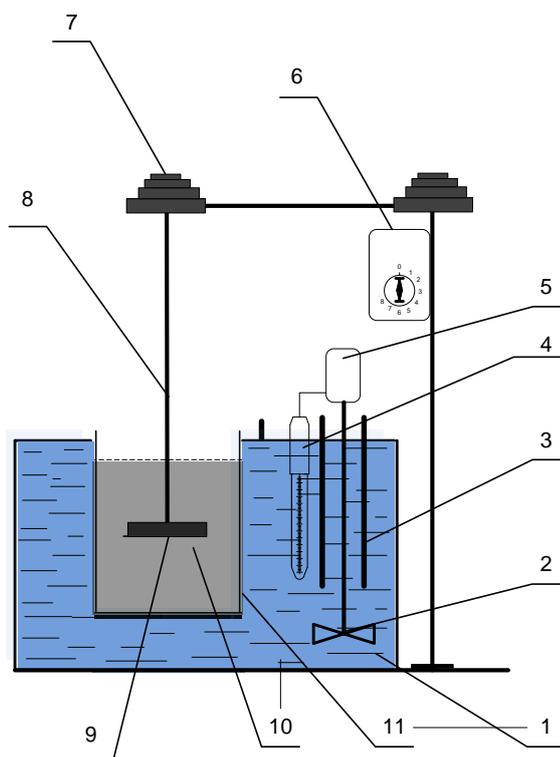


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки для исследования кинетики растворения оксисульфата свинца: 1 – термостат; 2 – мешалка термостата; 3 – нагреватели термостата; 4 – контактный термометр; 5 – блок управления и привод мешалки термостата; 6 – блок управления привод вала; 7 – шкив вала; 8 – вал; 9 – обойма диска; 10 – раствор комплексона; 11 – реакционный стакан

Исследовали влияние на скорость растворения оксисульфата свинца концентрации гидроксида натрия и комплексонов, числа оборотов диска и температуры (таблицы 2, 3).

Для расчета скорости растворения использовали зависимость (1):

$$V_{\text{Pb}} = \Delta m / (\tau S M), \quad (1)$$

где: Δm – масса свинца, перешедшего в раствор, г;

τ – продолжительность опыта, с;

S – площадь поверхности диска, см^2

M – молярная масса свинца, г/моль.

Для расчета экспериментальной k_3 и теоретической k_T констант скорости реакции использовали формулы (2, 3):

$$k_3 = V / (\Delta m S n^{0.5}), \quad (2)$$

где: Δm – масса свинца, перешедшего в раствор, г;

n – число оборотов диска в секунду.

$$k_T = (6,21 \cdot 10^4 \cdot (2n)^{0.5} \cdot D^{2/3}) / (v^{1/6} \cdot l), \quad (3)$$

где: $6,21 \cdot 10^4$ – постоянный множитель;

D – коэффициент диффузии иона металла, $\text{см}^2/\text{с}$;

v – кинетическая вязкость раствора, $\text{см}^2/\text{с}$;

l – стехиометрический коэффициент, связывающий соотношение растворимого свинца с расходом комплексона.

Таблица 2 – Зависимость скорости растворения оксисульфата свинца от концентрации гидроксида натрия и трилона Б, от числа оборотов диска и температуры при выщелачивании дискового образца ($\tau = 60$ с)

Трилон Б, моль/дм ³	NaOH, г/дм ³	ν_{Pb} , г-моль/(см ² ·с)	k_3	k_T
T = 298 К, число оборотов диска – 8 об/с				
0,25	50	$0,128 \cdot 10^{-6}$	$2,883 \cdot 10^{-6}$	$2,302 \cdot 10^{-6}$
0,75	50	$0,019 \cdot 10^{-6}$	$2,853 \cdot 10^{-6}$	$2,285 \cdot 10^{-6}$
0,25	100	$0,224 \cdot 10^{-6}$	$2,883 \cdot 10^{-6}$	$2,229 \cdot 10^{-6}$
0,75	100	$0,102 \cdot 10^{-6}$	$2,871 \cdot 10^{-6}$	$2,220 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 12 об/с				
0,25	100	$0,356 \cdot 10^{-6}$	$2,355 \cdot 10^{-6}$	$2,720 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,25	100	$0,536 \cdot 10^{-6}$	$2,683 \cdot 10^{-6}$	$3,251 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 22 об/с				
0,25	100	$0,559 \cdot 10^{-6}$	$1,741 \cdot 10^{-6}$	$3,698 \cdot 10^{-6}$
T = 313 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,25	100	$0,651 \cdot 10^{-6}$	$2,667 \cdot 10^{-6}$	-
T = 333 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,25	100	$0,776 \cdot 10^{-6}$	$2,355 \cdot 10^{-6}$	-
T = 363 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,25	100	$0,893 \cdot 10^{-6}$	$2,289 \cdot 10^{-6}$	-

Таблица 3 – Зависимость скорости растворения оксисульфата свинца от концентрации гидроксида натрия и ОЭДФ, от числа оборотов диска и температуры при выщелачивании дискового образца ($\tau = 60$ с)

ОЭДФ, моль/дм ³	NaOH, г/дм ³	ν_{Pb} , г-моль/(см ² ·с)	k_3	k_T
T = 298 К, число оборотов диска – 8 об/с				
0,25	50	$2,664 \cdot 10^{-6}$	$2,884 \cdot 10^{-6}$	$2,304 \cdot 10^{-6}$
0,75	50	$0,486 \cdot 10^{-6}$	$2,880 \cdot 10^{-6}$	$2,292 \cdot 10^{-6}$
0,25	100	$1,485 \cdot 10^{-6}$	$2,883 \cdot 10^{-6}$	$2,234 \cdot 10^{-6}$
0,75	100	$3,099 \cdot 10^{-6}$	$2,884 \cdot 10^{-6}$	$2,224 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 12 об/с				
0,75	100	$3,945 \cdot 10^{-6}$	$2,355 \cdot 10^{-6}$	$2,726 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,75	100	$5,533 \cdot 10^{-6}$	$1,979 \cdot 10^{-6}$	$3,245 \cdot 10^{-6}$
T = 298 К, число оборотов диска – 22 об/с				
0,75	100	$5,751 \cdot 10^{-6}$	$1,739 \cdot 10^{-6}$	$3,691 \cdot 10^{-6}$
T = 313 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,75	100	$5,685 \cdot 10^{-6}$	$1,952 \cdot 10^{-6}$	-
T = 333 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,75	100	$5,823 \cdot 10^{-6}$	$1,928 \cdot 10^{-6}$	-
T = 363 К, число оборотов диска – 17 об/с				
0,75	100	$5,976 \cdot 10^{-6}$	$1,904 \cdot 10^{-6}$	-

Зависимость скорости растворения оксисульфата свинца от числа оборотов диска в степени 0,5 ($V - n^{0,5}$) приведена на рисунках 4, 5.

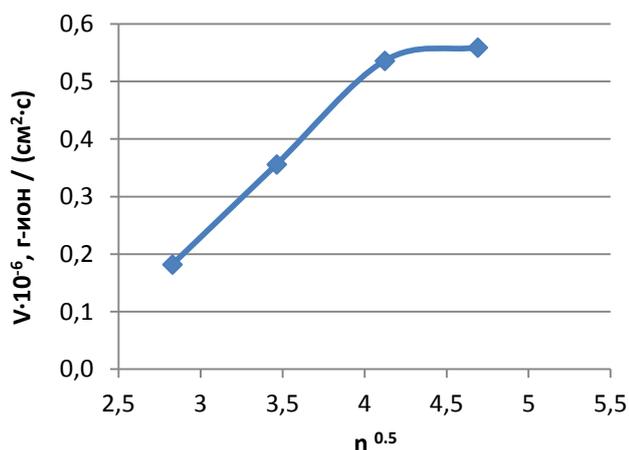


Рисунок 4 – Зависимость скорости реакции растворения оксисульфата свинца от числа оборотов диска в степени 0,5 в растворе трилона Б

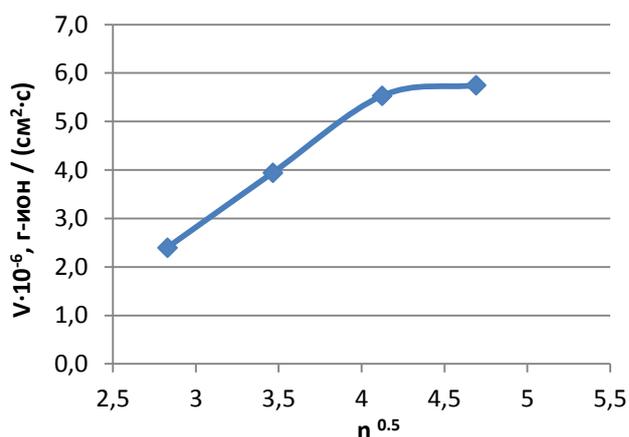


Рисунок 5 – Зависимость скорости реакции растворения оксисульфата свинца от числа оборотов диска в степени 0,5 в растворе ОЭДФ

Полученные прямолинейные зависимости вплоть до $n^{0.5} = 4-4,5$ характерны для протекания процесса растворения в диффузионной области.

Для определения величин энергии активации построены графики зависимости логарифма экспериментальной константы скорости реакции от обратной температуры ($\lg k_3 - 1/T$) (рисунки 6, 7).

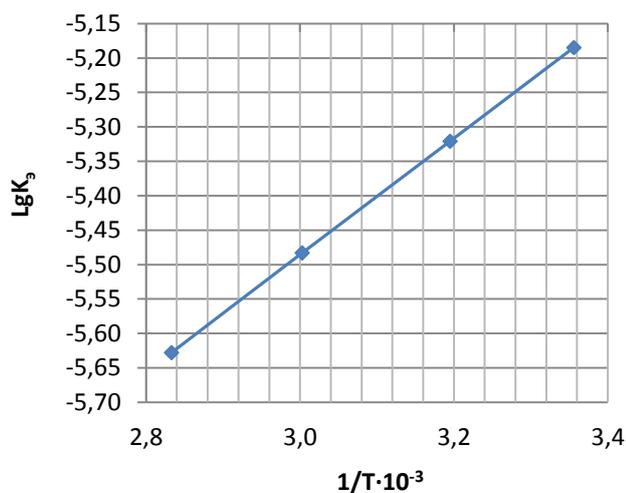


Рисунок 6 – Зависимость логарифма экспериментальной константы скорости реакции от обратной температуры в растворе трилона Б

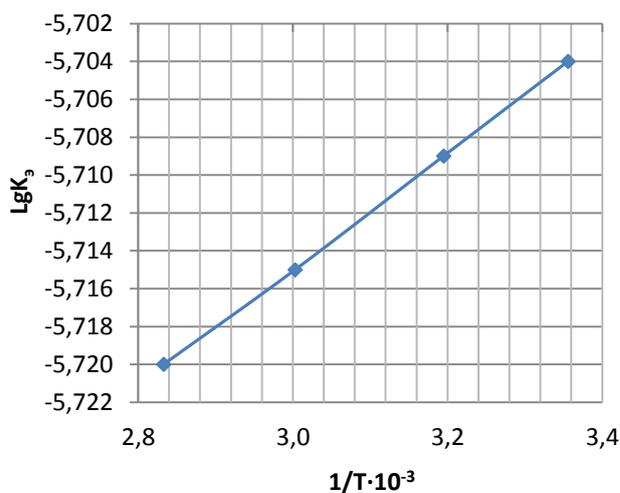


Рисунок 7 – Зависимость логарифма экспериментальной константы скорости реакции от обратной температуры в растворе ОЭДФ

Величина энергии активации (E_a) процессов растворения в растворе трилона Б составила 12,846 кДж/моль; а в растворе ОЭДФ – 11,318 кДж/моль.

Величины энергии активации характерны для протекания реакций в диффузионной области.

Используя выражение (4) для каждой температуры:

$$k_0 = k_3 / [\exp(-E_a / RT)], \quad (4),$$

где: k_0 – коэффициент экспериментальной константы скорости реакции;

R - универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К);

и, получая усредненное значение k_0 , определили экспериментальные кинетические уравнения комплексообразования оксисульфата свинца для раствора трилона Б (5) и ОЭДФ (6):

$$V_{\text{трилон Б}} = 5,430 \cdot \exp(-1545/T) \quad (5)$$

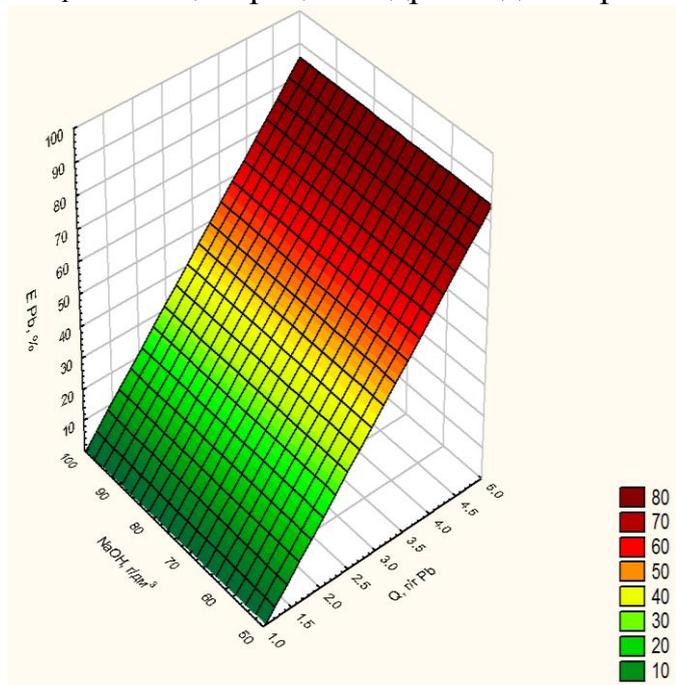
$$V_{\text{ОЭДФ}} = 5,744 \cdot \exp(-1361/T) \quad (6)$$

Скорость реакции растворения оксисульфата свинца в растворе ОЭДФ существенно больше (в 6 раз), чем при использовании раствора трилона Б.

Исследовали особенности извлечения свинца, мышьяка, сурьмы, олова, теллура и селена при выщелачивании хвостов флотации в растворах трилона Б и ОЭДФ в зависимости от расхода комплексона и концентрации гидроксида натрия. Опыты проводили с использованием математического планирования эксперимента.

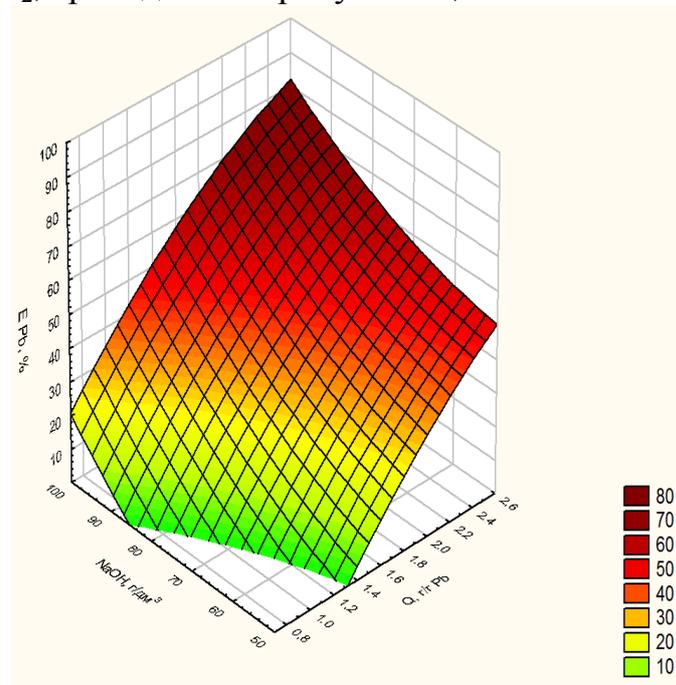
Рекомендованы оптимальные параметры процесса выщелачивания в растворе трилона Б: удельный расход комплексона = 4,66 г/г свинца (Ж:Т = 10:1); $C_{\text{NaOH}} = 50$ г/дм³; продолжительность $\tau = 60$ мин; извлечение в раствор свинца - 79,7 % и в растворе ОЭДФ: удельный расход комплексона = 1,68 г/г свинца (Ж : Т = 6,5 : 1); $C_{\text{NaOH}} = 100$ г/дм³; продолжительность $\tau = 60$ мин; извлечение в раствор свинца - 80,4 %.

С использованием программы STATISTICA 7.0 построили зависимости, характеризующие извлечение свинца в растворы от удельного расхода комплексона (X) и концентрации гидроксида натрия (Y) (рисунки 8, 9). Уравнения, описывающие зависимость извлечения свинца в растворы от удельного расхода комплексона – X_1 и концентрации гидроксида натрия – X_2 , приведены на рисунках 8, 9.



$$E_{\text{Pb}} = 41,350 + 35,250X_1 - 2,450X_2 \quad (7)$$

Рисунок 8 – Влияние удельного расхода комплексона и концентрации гидроксида натрия на извлечение свинца в раствор трилона Б



$$E_{\text{Pb}} = 52,075 + 21,625X_1 + 15,725X_2 - 10,025X_1X_2 \quad (8)$$

Рисунок 9 – Влияние удельного расхода комплексона и концентрации гидроксида натрия на извлечение свинца в раствор ОЭДФ

Анализируя величины коэффициентов полученных уравнений, можно предположить, что изменение удельного расхода комплексона в большей степени влияет на показатель извлечения свинца в растворы комплексообразователей, нежели изменение концентрации гидроксида натрия. Вероятно, это связано с особенностями диффузионного торможения процесса растворения, что требует более детального исследования.

Наиболее подходящим реагентом для извлечения свинца из хвостов флотации является ОЭДФ, поскольку практически при сопоставимом извлечении (80 ± 1 %), скорость реакции растворения оксисульфата свинца в растворе ОЭДФ больше, чем в растворе трилона Б почти в 6 раз.

Результаты исследований по извлечению сурьмы из кека обессвинцевания приведены в **третьей главе**.

Отмечены особенности изменения фазового состава (дифрактометр XRD 7000С «Shimadzu») хвостов флотации медеэлектролитных шламов в процессе извлечения свинца в растворы. Основные фазы кека обессвинцевания: сложный оксид свинца-сурьмы $2\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, отвечающий составу минерала биндгеймита – $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, оксид свинца (IV), оксид олова (IV), соединения типа SbAsO_4 .

Опыты по выщелачиванию кеков обессвинцевания хвостов флотации медеэлектролитных шламов в щелочной и кислой средах, а также в солевых растворах показали, что ни один из испытанных гидрометаллургических методов извлечения сурьмы и свинца не приводит к положительному результату в части перевода данных элементов в раствор и последующего селективного их осаждения. Вероятной причиной столь низкого извлечения металлов в растворы является высокая химическая устойчивость антимоната свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$).

Разработана технология извлечения сурьмы из оксидного сырья путем его анодного растворения с применением комплексообразующих реагентов (многоатомных спиртов в щелочных растворах) с последующей электроэкстракцией сурьмы.

Для оценки возможности рафинирования сурьмяно-свинцового сплава с целью получения марочной сурьмы, выделения свинца в полупродукт, пригодный для реализации, концентрирования благородных металлов в шламе, нами проведены исследования закономерностей анодного окисления сурьмы и свинца, их сплавов (модельного и реального) в щелочно-водно-глицератных электролитах в зависимости от различных условий.

Исследования анодного окисления свинца и сурьмы, модельного сплава «сурьма-свинец» в щелочно-водно-глицератном растворе проводили на установке, представленной на рисунке 10. Поляризационные кривые (статические и динамические) снимали на потенциостате IPC - Pro M, подключенном к персональному компьютеру. Рабочие электроды изготавливали из металлических свинца, сурьмы, модельного сплава (Sb-75 %, Pb-25 %), реального сплава, полученного в условиях восстановительной плавки кека обессвинцевания в индукционной печи.

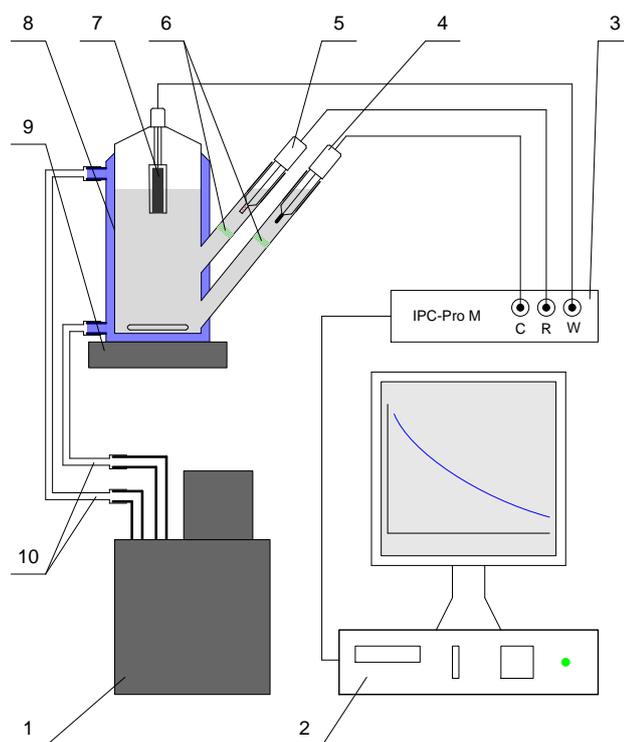


Рисунок 10 – Схема лабораторной установки для снятия поляризационных кривых

- 1 – термостат; 2 – персональный компьютер; 3 – потенциостат;
 4 – вспомогательный электрод; 5 – электрод сравнения;
 6 – пористая стеклянная диафрагма; 7 – рабочий электрод;
 8 – термостатированная электрохимическая ячейка;
 9 – магнитная мешалка; 10 – соединительные шланги

Приняли скорость развертки потенциала, равной 50 мВ/с, что обеспечивает максимальный стационарный ток и оптимальное время регистрации кривой.

Исследовали влияние концентрации гидроксида натрия и глицерина на показатели процесса анодного окисления модельного сурьмяно-свинцового сплава в растворах. Установлено, что раствор с концентрацией гидроксида натрия 200 г/дм³ и глицерина 150 г/дм³ обеспечивает максимальную плотность тока окисления – 237 мА/см² при потенциале 700 мВ.

Потенциостатические исследования показали, что при росте концентрации сурьмы в растворе плотность тока анодного окисления модельного сурьмяно-свинцового сплава уменьшается. Стационарные токи окисления для растворов с концентрацией сурьмы 10 и 20 г/дм³ практически равны и составляют около 125 мА/см², а при увеличении концентрации сурьмы в растворе от 30 г/дм³ до 40 г/дм³ плотность тока окисления уменьшается до 106 мА/см² и 94 мА/см², соответственно.

Стационарный ток окисления для щелочно-водно-глицератного раствора при температуре 25 °С составляет 229 мА/см². При увеличении температуры раствора до 40 °С плотность тока уменьшается до 112 мА/см². При дальнейшем увеличении температуры раствора (60 и 80 °С) плотность тока возрастает до 170 мА/см². Вероятно, это связано с различной толщиной пассивирующей пленки и ее нелинейным изменением в зависимости от температуры. Химический состав

пассивирующей пленки близок по составу анодному шламу, полученному в результате проведения технологических исследований (таблица 8).

Процесс анодного окисления сплава «сурьма-свинец» предложено вести при температуре 25 °С.

В связи с выявленной пассивацией электрода модельного сплава представляло интерес изучить возможность интенсификации процесса анодного растворения.

Кинетику анодного растворения исследовали в условиях нестационарного режима электролиза. В экспериментах использовали электролит с концентрацией гидроксида натрия – 200 г/дм³, глицерина – 150 г/дм³, сурьмы – 20 г/дм³. Рабочий электрод изготавливали из реального сплава (таблица 4), полученного в условиях восстановительной плавки кека обессвинцевания в индукционной печи. Площадь электрода составляла 0,5 см².

Таблица 4 – Элементный состав сплава восстановительной плавки кека обессвинцевания, %

Сплав				
Sb	Pb	As	Bi	Sn
45,5	29,9	2,85	1,5	11,1
Cu	Au	Ag	Se	Te
3,0	0,14	1,1	0,11	1,16

Применяли методику математического планирования эксперимента.

Исследовали продолжительность анодной поляризации и плотность тока. Контролировали убыль массы сплава, рассчитывали анодный выход по току. Продолжительность катодной поляризации во всех опытах составляла 5 секунд, плотность анодного и катодного тока во всех опытах были равными. Продолжительность каждого опыта составляла 600 секунд. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Зависимость убыли массы сплава «сурьма-свинец» и анодного выхода по току от продолжительности анодной поляризации и плотности тока

τ_A , с	$i_A=i_K$, мА/см ²	Убыль массы, г	η_A , %		
1	100с	-1	25	0,002	28,01
1	100с	0	62,5	0,005	11,66
1	100с	1	100	0,015	23,57
0	50с	-1	25	0,010	27,46
0	50с	0	62,5	0,010	20,53
0	50с	1	100	0,015	22,87
-1	33с	-1	25	0,004	26,06
-1	33с	0	62,5	0,005	9,7
-1	33с	1	100	0,020	32,31

Для оценки влияния продолжительности катодной поляризации, а также величины катодного тока провели дополнительные исследования. Продолжительность анодной поляризации во всех опытах составляла 33 секунды, плотность анодного тока – 100 мА/см². Продолжительность каждого опыта составляла 600 секунд. Полученные результаты приведены в таблице 6.

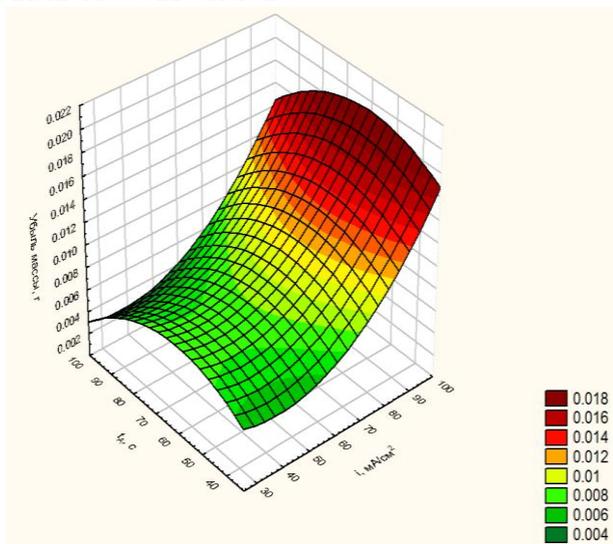
Таблица 6 – Зависимости результатов убыли массы сплава «сурьма-свинец» от продолжительности катодной поляризации и плотности катодного тока

τ_K, c		$i_K, mA/cm^2$		Убыль массы, г	$\eta_A, \%$
1	8c	-1	100	0,020	45,38
1	8c	0	150	0,022	59,76
1	8c	1	200	0,025	85,62
0	5c	-1	100	0,020	32,31
0	5c	0	150	0,011	18,46
0	5c	1	200	0,015	27,61
-1	2c	-1	100	0,007	10,09
-1	2c	0	150	0,010	14,53
-1	2c	1	200	0,010	14,74

Для сравнения средняя убыль массы сплава по результатам 5 опытов в стационарном режиме составила 0,005 г.

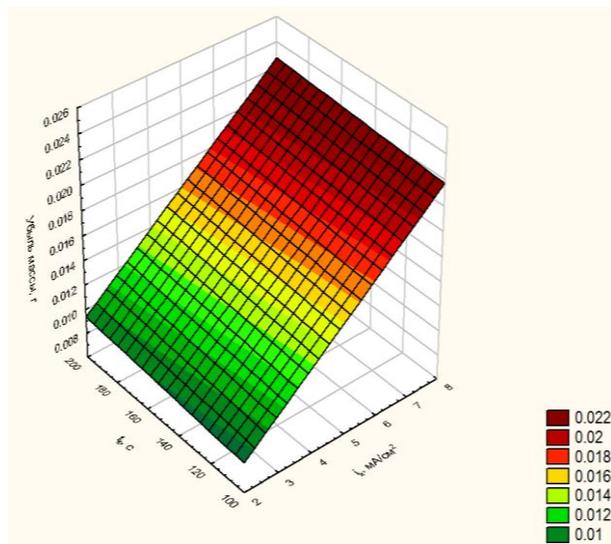
За счет разрушения пассивирующей пленки в условиях нестационарного режима электролиза убыль массы сплава при оптимальных параметрах в 5 раз превышает этот показатель для стационарного режима. Выбраны параметры ведения процесса нестационарного электролиза: $i_A = 100 \text{ mA/cm}^2$; $\tau_A = 33 \text{ c}$; $i_K = 200 \text{ mA/cm}^2$; $\tau_K = 8 \text{ c}$, при которых достигали убыли массы сплава 0,025 г и анодного выхода по току $\eta_A = 85,62 \%$.

В программе STATISTICA 7.0 построили поверхности, характеризующие зависимость убыли массы анодного сплава от продолжительности анодной поляризации (X_1) и плотности тока (X_2) (рисунок 11) и зависимость убыли массы анодного сплава от продолжительности катодной поляризации (X_1) и плотности катодного тока (X_2) (рисунок 12). Получены уравнения, описывающие зависимости процесса электролиза в нестационарных условиях от влияния параметров на убыль массы сплава.



$$M = 0,0102 - 0,00175X_1 + 0,00725X_2 - 0,0075X_1X_2 \quad (9)$$

Рисунок 11 – Влияние продолжительности анодной поляризации и плотности тока на убыль массы сплава «сурьма-свинец»



$$M = 0,0155 + 0,007X_1 + 0,002X_2 \quad (10)$$

Рисунок 12 – Влияние продолжительности катодной поляризации и плотности катодного тока на убыль массы сплава «сурьма-свинец»

Селективно выделить из сурьмяно-свинцового сплава сурьму или свинец в щелочно-глицератный раствор электрохимическим способом не удалось, вероят-

но, из-за близких потенциалов анодного окисления сурьмы и свинца - 800 и 1000 мВ, соответственно (рисунок 13).

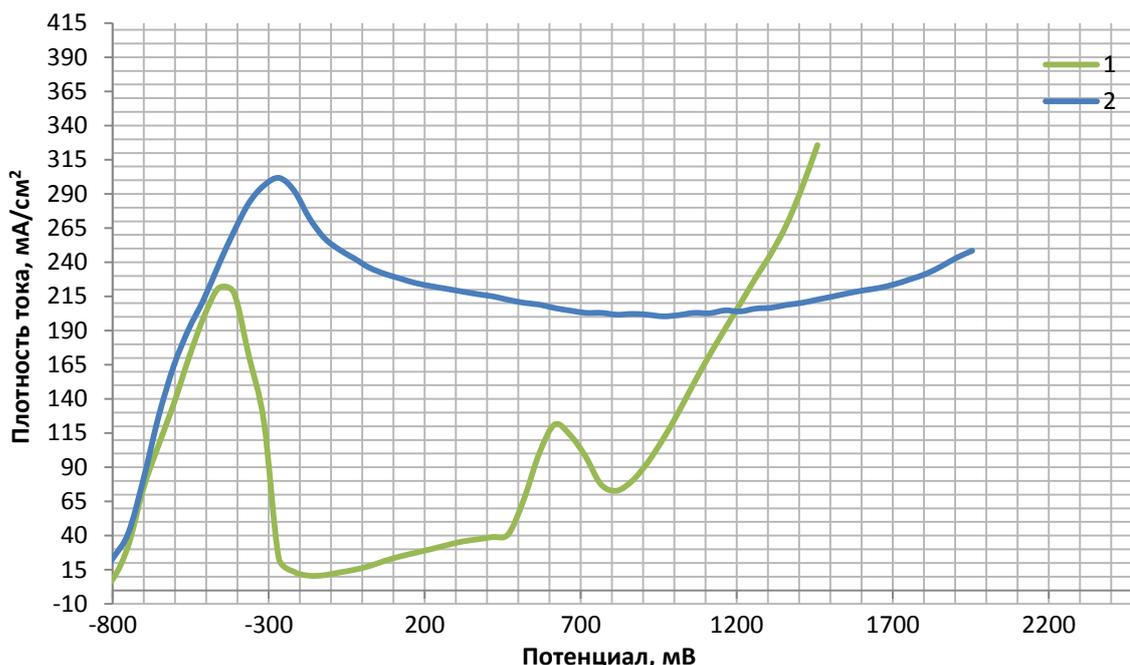


Рисунок 13 – Потенциодинамические кривые анодного растворения при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (раствор: гидроксид натрия – 200 г/дм³, глицерин – 200 г/дм³):
1 – свинец, 2 – сурьма

Процесс анодного окисления модельного сплава «сурьма-свинец» сопровождается переходом в щелочно-водно-глицератный раствор как сурьмы, так и свинца. Выявлено накопление в электролите олова, мышьяка, висмута.

Для очистки электролита нами выбран сульфид натрия для осаждения свинца, мышьяка, олова и висмута в виде сульфидов. Сурьма при взаимодействии с сульфидом натрия образует хорошо растворимые тиосоли.

Таким образом, происходит не только очистка электролита, но и регенерация глицерина и гидроксида натрия.

Степень очистки электролита от свинца и висмута составила 98 % и 97 %, соответственно, мышьяка – 57 % и олова – 47 %.

В четвертой главе изложены результаты укрупненных испытаний по предложенной технологической схеме (рисунок 14). Она состоит из 4 основных блоков: выщелачивание свинца в растворе ОЭДФ, осаждение свинца с регенерацией комплексона, плавка кека обессвинцевания, электрорафинирование сурьмяно-свинцового анода с очисткой электролита.

Хвосты флотации подвергали выщелачиванию в водном растворе оксиэтилендифосфоновой кислоты, концентрацией 0,5 моль/дм³ в две стадии. Процесс проводили при оптимальных параметрах: удельный расход комплексона = 1,68 г/г свинца (Ж : Т = 6,5 : 1); $C_{\text{NaOH}} = 100$ г/дм³. Извлечение свинца в раствор составило 77,8 %, убыль массы хвостов – 41,5 %.

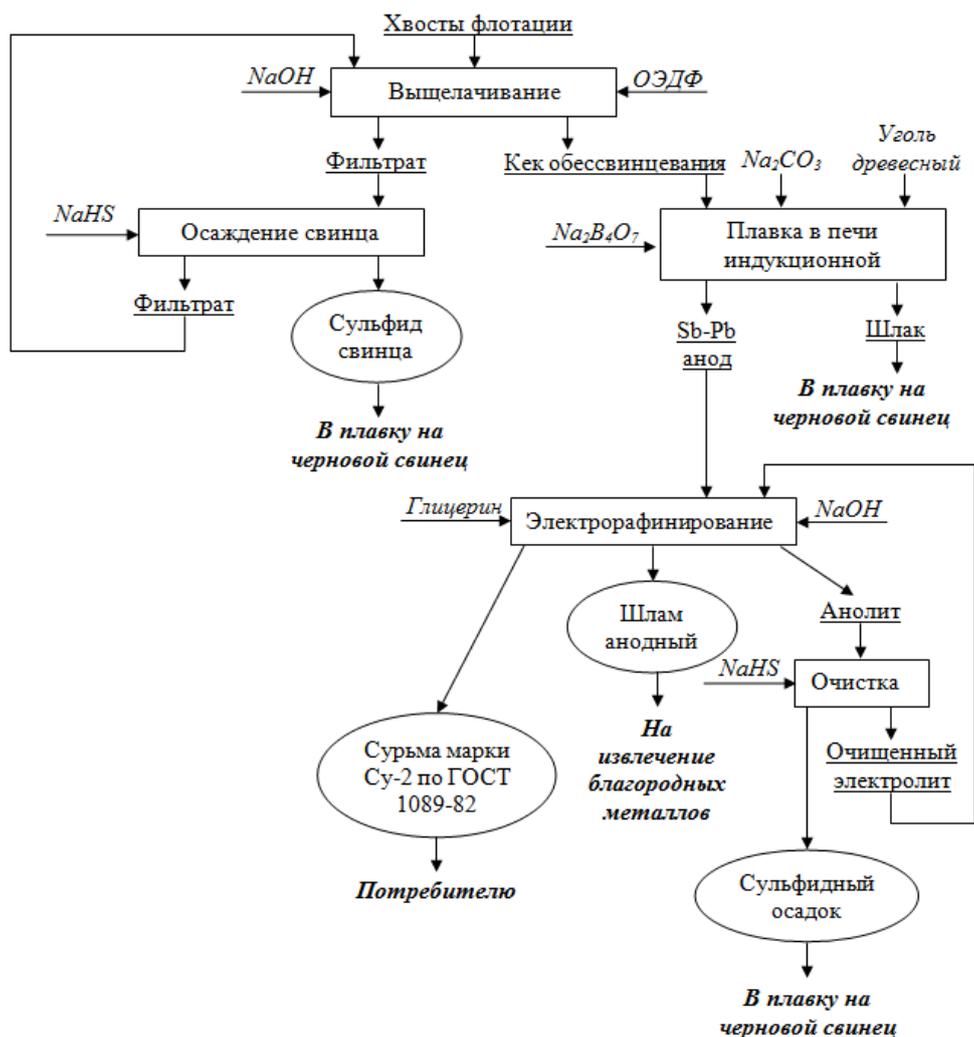


Рисунок 14 – Технологическая схема комплексной переработки хвостов флотации медьэлектролитных шламов

Свинец осаждали из раствора с помощью гидросульфида натрия концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Извлечение свинца – 99,89 % (остаточная концентрация в растворе $0,009 \text{ г/дм}^3$), выход сульфидного свинца составил 33,5 % от массы исходных хвостов флотации.

Готовили шихту следующего состава: кек после обессвинцевания : флюсы (борат натрия безводный и карбонат натрия в соотношении 1:1) : восстановитель (древесный уголь) = 1:1:0,5. Плавку вели в индукционной печи при температуре $1050\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход анодного сплава составил 19,4 %, шлака – 26,6 %, соответственно, от массы исходных хвостов.

Выявлен недостаток плавки обессвинцованного кека – большое количество возгонов сурьмы, мышьяка, висмута, олова. Поэтому необходимо введение в шихту покровного флюса, например, хлоридов натрия (калия) для минимизации потерь ценных элементов.

При электрорафинировании готовили электролит следующего состава: гидроксид натрия – 200 г/дм^3 , глицерин – 150 г/дм^3 , сурьма – 20 г/дм^3 . Катодную и анодную камеры разделяли перегородкой из полипропиленовой фильтровальной

ткани. Уровень католита поддерживали на 1-1,5 см выше анолита. Анолит непрерывно выводили из анодной камеры со скоростью 0,8-1,0 дм³/ч.

Очистку электролита загрязненного примесями – свинцом, мышьяком, оловом, висмутом, железом, осуществляли с помощью раствора гидросульфида натрия концентрацией 0,5 моль/дм³. Полученный сульфидный осадок отделяли от очищенного электролита фильтрованием. Очищенный электролит дозированно вводили в катодную камеру с помощью перистальтического насоса.

Электрорафинирование проводили используя 4 режима токовой нагрузки: 1) стационарный, $i_A = 50$ мА/см²; 2) стационарный с периодической ручной сдиркой шлама с анода, $i_A = 50$ мА/см²; 3) реверсивный, $i_A = i_K = 50$ мА/см², $\tau_A = 33$ с, $\tau_K = 8$ с; 4) реверсивный, $i_A = i_K = 100$ мА/см², $\tau_A = 33$ с, $\tau_K = 8$ с. Реверс тока осуществляли с помощью контактного программируемого реле. Оценивали убыль массы анода, анодный выход по току η_A , расход электроэнергии (таблица 7).

Таблица 7 – Сравнение показателей режимов электрорафинирования

Режим	Убыль массы, г/ч	η_A , %	W, Вт·ч/г
1	0,76	42,5	4,62
2	0,90	50,3	3,70
3	1,14	63,8	2,84
4	1,22	68,2	9,30

Достичь ожидаемого показателя анодного выхода по току на уровне 85 % не удалось, главным образом из-за невозможности автоматически менять плотность тока. Данный показатель был достигнут при наложении катодной плотности тока в 200 мА/см². Тем не менее, реверсивный режим электролиза в сопоставимых условиях позволил увеличить анодный выход по току более чем на 20 % и снизить расход электроэнергии более чем на 35 %. Нами рекомендован реверсивный режим электролиза: $i_A = i_K = 50$ мА/см², $\tau_A = 33$ с, $\tau_K = 8$ с.

Выходы анодного шлама и сульфидного осадка оценивали от массы растворившегося анода, которые составили 15,8 % и 18,9 %, соответственно.

Выход катодной сурьмы составил 28,5 % от массы сурьмы в растворившемся аноде и исходном электролите. Сурьма соответствует марке Су-2 по ГОСТ 1089-82.

Состав полученных продуктов и извлечение элементов в них представлен в таблице 8.

Оценивали сквозное извлечение свинца в сульфидные продукты (сульфидный свинец при очистке раствора ОЭДФ и сульфидный осадок при очистке электролита), сурьмы в катодный продукт, благородных металлов в анодный шлам по всей технологической схеме (таблица 9).

Приведен расчет экономической эффективности разработанной технологии. В доходную часть включена выручка от реализации товарных сурьмы и свинца, а в расходную часть включены эксплуатационные затраты на производство товарных свинца и сурьмы, затраты на строительство участка.

Таблица 8 – Состав продуктов электрорафинирования сурьмяно-свинцового анода и извлечение элементов в них

Элемент	Состав продуктов					
	Катодная сурьма, %	Сульфидный осадок, %	Анодный шлам, %	Католит, г/дм ³	Анолит, г/дм ³	Пром. вода, г/дм ³
Sb	99,18	11,77	24,29	14,1	16,95	2,0
Pb	0,1	50,7	34,5	0,012	1,19	0,0076
As	0,18	0,6	3,5	0,16	0,25	0,05
Bi	0,007	3,1	1,74	0,0052	0,0068	0,0025
Sn	0,0078	1,85	1,91	0,21	0,28	0,01
Au	8 г/т	7,2 г/т	6 840 г/т	<0,001	<0,001	Н.о.
Ag	95 г/т	843 г/т	54 700 г/т	<0,001	<0,001	Н.о.
Se	0,03	Н.о.	0,21	0,017	0,02	0,01
Te	0,23	1,84	0,4	0,04	0,05	0,03
Zn	0,004	0,26	0,012	0,0018	0,0068	<0,001
Fe	0,076	1,78	0,039	0,027	0,043	0,01
S	0,08	12,4	0,2	0,19	0,28	0,02

Примечание: Н.о. – элемент не обнаружен.

Элемент	Извлечение, %					
	В катодную сурьму	В сульфидный осадок	В анодный шлам	В католит	В анолит	В промывную воду
Sb	51,6	0,6	1,8	22,5	15,1	8,4
Pb	0,6	54,0	38,6	0,5	3,8	0,3
As	6,7	3,1	24,5	24,1	21,0	19,9
Bi	0,8	49,0	37,4	2,4	1,7	3,1
Sn	0,4	12,0	16,9	40,3	29,8	5,1
Au	0,6	0,5	98,0	-	-	-
Ag	0,9	1,1	97,3	-	-	-
Se	10,4	-	12,6	22,1	14,5	34,3
Te	15,7	17,3	5,1	11,1	7,7	22,0
Zn	5,4	48,7	3,2	10,4	21,3	-
Fe	0,8	40,6	1,2	18,3	16,1	17,8
S	1,9	77,4	1,7	4,7	7,6	2,4

Таблица 9 – Сквозное извлечение свинца, сурьмы и благородных металлов и статьи их основных потерь

Элемент	Продукт /Извлечение, %	Статья основных потерь / % потерь
Свинец	Сульфидный свинец и сульфидный осадок / 85,70	Анодный шлам / 6,92
Сурьма	Катодная сурьма / 44,10	Газовая фаза при плавке кека обессвинцевания / 33,53
Золото	Анодный шлам / 97,22	Шлак / 0,6
Серебро	Анодный шлам / 96,24	Шлак / 1,9

При уровне капитальных затрат на реализацию проекта порядка 115 млн. руб. ожидаемый экономический эффект составит 12,8 млн. руб./год при сроке окупаемости 9,0 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации автором на основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны новые научно обоснованные технологические решения по комплексной переработке хвостов флотации медеэлектролитных шламов с извлечением свинца, сурьмы и благородных металлов, дополняющие общую новую гидрометаллургическую схему переработки шламов.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Выявлены зависимости селективного извлечения свинца из хвостов флотации медеэлектролитных шламов в растворы трилона Б и ОЭДФ от условий выщелачивания: при удельном расходе трилона Б = 4,66 г/г свинца (Ж:Т = 10:1); $C_{\text{NaOH}} = 50$ г/дм³; продолжительности $\tau = 60$ мин и удельном расходе ОЭДФ = 1,68 г/г свинца (Ж:Т = 6,5:1); $C_{\text{NaOH}} = 100$ г/дм³; продолжительности $\tau = 60$ мин.

2. Для процесса выщелачивания хвостов флотации в растворах комплексонов получены уравнения, описывающие зависимость извлечения свинца от удельного расхода комплексона и концентрации гидроксида натрия.

3. Определены экспериментальные кинетические характеристики растворения оксисульфата свинца в растворах комплексонов. Судя по величинам энергии активации и гидродинамическому режиму – процесс растворения оксисульфата свинца протекает в диффузионной области.

4. Наиболее эффективным реагентом для извлечения свинца из хвостов флотации является оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ):

– скорость реакции растворения оксисульфата свинца в растворе ОЭДФ больше, чем в растворе трилона Б в 6 раз при сопоставимом извлечении - 80 ± 1 %.

5. Для анодного окисления модельного сплава «сурьма-свинец»: рекомендован электролит состава: гидроксид натрия 200 г/дм³, глицерин 150 г/дм³. Предельная плотность стационарного тока окисления для данного раствора – 237 мА/см² при потенциале 700 мВ.

6. Установлено, что при увеличении концентрации сурьмы в растворе плотность стационарного тока снижается со 125 мА/см² (при содержании сурьмы 10 – 20 г/дм³) до 94 мА/см² (при содержании сурьмы 40 г/дм³), что в конечном счете приводит к снижению анодного выхода по току. Это явление, вероятно, объясняется уменьшением скорости электрохимической реакции.

7. Плотность стационарного тока изменяется с увеличением температуры нелинейно. Ее величина при температуре 25 °С является максимальной.

8. Возможно получение катодной сурьмы (марка Су-2) из сурьмяно-свинцового анода. Эффективно использование нестационарного режима электролиза при параметрах: $i_A = i_K = 50$ мА/см², $\tau_A = 33$ с, $\tau_K = 8$ с. В этом случае анодный выход по току возрос на 20 % и снижен расход электроэнергии на 35 % по сравнению со стационарным режимом.

9. Предложенный способ очистки электролита от примесей (свинца, мышьяка, олова и висмута) с помощью сульфида натрия обеспечивает регенерацию электролита и получение сурьмы марки Су-2.

10. На основании полученных экспериментальных данных предложена технологическая схема переработки хвостов флотации медеэлектролитного шлама, обеспечивающая извлечение основных компонентов, экономию энергоресурсов и вспомогательных материалов, которая принята для разработки технологического регламента на проектирование процесса.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Воинков Р.С. Переработка хвостов флотации медеэлектролитного шлама / С. А. Мастюгин, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова, Р. С. Воинков // Цветные металлы. 2013. № 11. С. 51–54. (0,3 п.л./0,15 п.л.).

2. Воинков Р.С. Возможные пути совершенствования процесса переработки анодных медных шламов / В.Г. Лобанов, С.А. Мастюгин, Р.С. Воинков, А.А. Королев, С.С. Набойченко // Цветные металлы. 2014. № 10. С. 45-50. (0,5 п.л./0,25 п.л.).

3. Воинков Р.С. Использование приемов дезинтеграции при переработке медеэлектролитных шламов / С.А. Мастюгин, М.А. Ласточкина, С.С. Набойченко, Р.С. Воинков // Цветные металлы. 2014. № 11. С. 55-69. (1,15 п.л./0,55 п.л.).

4. Воинков Р.С. Особенности выщелачивания свинца из промпродуктов шламового производства промышленными комплексонами / Р.С. Воинков, С.А. Мастюгин, А.А. Королев, В.Г. Лобанов, Ю.И. Топоркова // Metallurg. 2015. № 8. С.89-93.(0,4 п.л./0,2 п.л.).

Патенты:

5. Патент 2534093 Российская Федерация. Способ переработки медеэлектролитного шлама / В.Г. Лобанов, С.А. Мастюгин, А.А. Королев, **Р.С. Воинков** [и др.]. Опубл. 27.11.2014. Бюлл. № 32.

6. Патент 2550064 Российская Федерация. Способ переработки медеэлектролитного шлама / В.Г. Лобанов, С.А. Мастюгин, А.А. Королев, **Р.С. Воинков** [и др.]. Опубл. 10.05.2015. Бюлл. № 18.

7. Способ извлечения свинца и сурьмы: заявка 2015107649 Российская Федерация / А.А. Королев, С.А. Мастюгин, Д.С. Финеев, **Р.С. Воинков**, В.Г. Лобанов [и др.]. Приоритет от 04.03.15.

Другие публикации:

8. Воинков Р.С. Переработка хвостов флотационного обогащения обезмеженного медеэлектролитного шлама с извлечением свинца и сурьмы / С.Б. Полуяхтов, Р.С. Воинков // Современные инновации в науке и технике: тезисы док-

ладов II научно-практической конференции. Курск: ЮЗГУ, 2012. С.155–156. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

9. Воинков Р.С. Переработка хвостов флотационного обогащения обезмеженного медеелектролитного шлама с извлечением свинца и сурьмы / С. А. Мастюгин, С. В. Мамяченков, Р. С. Воинков, С. Б. Полуяхтов // Перспективы и пути создания эффективного производства на предприятиях УГМК (итоги первого года работы): тезисы докладов научно-практической конференции. Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 112. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

10. Воинков Р.С. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медных шламов с выпуском аффинированных металлов и других видов готовой продукции / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. В. Вергизова, Р.С. Воинков // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья («Плаксинские чтения–2012»): материалы международного совещания, 10–14 сентября 2012 г., Петрозаводск. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. С. 396–397. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

11. Воинков Р.С. Гидрометаллургическая схема переработки медеелектролитных шламов / Р. С. Воинков, С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина // Цветные металлы–2013: сб. докладов V Международного Конгресса, 4–6 сентября 2013 г., Красноярск. Красноярск: Версо, 2013. С. 186–187. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

12. Воинков Р.С. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медеелектролитных шламов с выпуском аффинированных металлов и других видов готовой продукции / Р. С. Воинков, А. А. Королев, В. Г. Лобанов, С. В. Мамяченков, С. А. Мастюгин // Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса УГМК: материалы Международной научно-практической конференции. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2013. С. 124–125. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

13. Воинков Р.С. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медеелектролитных шламов / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, В. Г. Лобанов, Р. С. Воинков // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья («Плаксинские чтения–2013»): материалы международного совещания, 16–19 сентября 2013 г., Томск. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. С. 390–391. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

14. Воинков Р.С. Гидрометаллургическая схема переработки медеелектролитных шламов / С.А. Мастюгин, М.А. Ласточкина, Р.С. Воинков // Труды конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2014. С.510–514. (0,4 п.л./0,2 п.л.).

15. Воинков Р.С. К вопросу о гидрометаллургической переработке медеелектролитных шламов / В.Г. Лобанов, С.А. Мастюгин, Р.С. Воинков, С.А. Краюхин, А.А. Королев, Ю.И. Топоркова, А.А. Игошин // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья («Плаксинские чтения–2014»): материалы международного совещания, 16–19 сентября 2014 г., Алматы. Алматы: Казахстанская Национальная Академия Ес-

тественных Наук, Национальный научно-технологический холдинг «Парасат» (Астана), АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (Алматы), ТОО «Арко» (Караганда), 2014. С.366–367. (0,15 п.л./0,1 п.л.).

16. Воинков Р.С. Перспективные технологии переработки медеэлектролитного шлама / В.Г. Лобанов, С.А. Мастюгин, А.А. Королев, С.А. Краюхин, Р.С. Воинков, В.А. Шунин, А.Т. Хафизов, Ю.И. Топоркова // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья: материалы международной научно-практической конференции (г. Екатеринбург, 5–7 ноября 2014 г.): в 2 тт. Т. 2 / под общ. ред. Г. И. Газалеевой; отв. ред. Г. Д. Новопашина; ОАО «Уралмеханобр». Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2014. С.237–242. (0,5 п.л./ 0,3 п.л.).

17. Воинков Р.С. К проблеме переработки хвостов флотационного обогащения медеэлектролитных шламов / Р.С. Воинков, С.А. Мастюгин, А.А. Королев, В.Г. Лобанов, Ю.И. Топоркова // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья («Плаксинские чтения-2015»): материалы международного совещания, 21–25 сентября 2015 г., Иркутск. Иркутск: Изд-во ООО «Полиграфический центр «РИЭЛ», 2015, С.343–345. (0,2 п.л./0,15 п.л.).