

**РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН**  
**НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ**  
**НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

---

---

*На правах рукописи*  
**УДК 622.279.8**

**Абдиев Шавкат Эркинович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ  
КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА  
МЕТОДОМ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ**

Специальность 5А520403 «Металлургия цветных и благородных металлов»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени магистра технических наук**

Научный руководитель:

к.т.н., доц. Холикулов Д.Б.

Работа рассмотрена на заседании  
кафедры №\_\_ от «\_\_»\_\_\_\_\_2012г.  
и рекомендуется к защите

\_\_\_\_\_ к.т.н. Донияров Н.А.

«\_\_» \_\_\_\_\_2012г

Допускается к защите:

Начальник отдела магистратуры

\_\_\_\_\_ к.т.н. доц. Нормуродов Т.И.

«\_\_» \_\_\_\_\_2012г.

**НАВОИ-2012**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Современное состояние и перспективы развития извлечения ценных компонентов из продуктов</b> .....	6
1.1. Теория выщелачивание обожженных цинковых концентратов.....	6
1.2. Практика выщелачивание обожженных цинковых концентратов.....	11
1.3. Теория и практика промышленного получения индия.....	18
1.3. Основные понятия и термины, классификация процесса ионной флотации.....	35
<b>2. Объект и методика исследований</b> .....	45
2.1. Объект исследования.....	45
2.2. Методика проведения ионной флотации.....	46
<b>4. Техника безопасности и защита окружающей среды</b> .....	67
<b>5. Технико-экономический расчет эффективности предлагаемой технологии</b> .....	76
Список использованной литературы .....	79

## ВВЕДЕНИЕ

Содержание цветных металлов в рудах за последние 20-30 лет уменьшилось в 1,3-1,5 раза. Резко возросло доля труднообогатимых руд, в общей массе сырья, поступающего на переработку. По некоторым оценкам за последние 30 лет эта доля увеличилась от 15 до 45 %, вследствие чего растут потери металлов в цикле переработки.

Научно-технический прогресс и развитие народного хозяйства требуют неуклонного расширения производства цветных металлов. Однако запасы легкообогатимых руд быстро истощаются, и в переработку во все больших масштабах вовлекаются бедные и сложные по минеральному составу руды цветных металлов и различные отходы производства (кекы, клинкеры, растворы) В связи истощением запасов в недрах и появлением более эффективных методов концентрирования и разделения элементов появляется возможность переработки вторичного сырья - отходов производства. При переработке методом выщелачивания таких продуктов получают растворы, содержащие медь, молибден, цинк, рений и другие металлы. Для извлечения металлов из растворов используют различные способы: осаждение извлекаемого металла в форме нерастворимого химического соединения; цементация; электролиз растворов; автоклавное осаждение; перегонка и ректификация – разделение растворов на компоненты, в соответствии с их температурами кипения; извлечение элементов и соединений из растворов с сорбентами и экстрагентами и ионная флотация.

Объем получения редких металлов определяется потребностью в них различных отраслей народного хозяйства, стоимостью их производства, зависящего от состава исходного сырья, содержания в нем редкого металла, и используемой технологии. Содержание индия  $10^{-5}$  % общей массы земной коры, он относится к рассеянным элементам и извлекается в процессе многостадийной переработки свинцово-цинковых концентратов. В последние годы отмечен устойчивый рост цены на индий.

Основными факторами формирования рынка индия являются соотношение «спрос-предложение» как базовая закономерность, суперпозиция циклов развития рынков индия и цинка (свинца), и главное, развитие отраслей науки и техники, потребляющих индий. Падения цен на индий в ближайшие несколько лет не ожидается, вследствие постоянно растущего крупнейшего сектора применения индия (45 % - в 2002 г., 65 % - 2003 г., 70 % - 2004 г. 83 % 2007 г.) — изготовления покрытий на основе его оксида при производстве жидкокристаллических устройств. Дисбаланс между спросом и предложением имеет тенденцию к нарастанию (табл. 1).

Поэтому получение индия в настоящее время является задачей перспективной и экономически выгодной, особенно за счет повышения комплексности использования сырья. Последнее значительно повышает рентабельность переработки, ведет к экономии минерального сырья, уменьшает загрязнение окружающей среды.

Таблица 1.

Баланс спроса и предложения индия в 2003-2009 гг., т

<b>Предложение:</b>	2003 г.	2004 г.	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
Первичный индий	400	380	380	410	420	420	450
Индий, полученный рециклингом	210	294	441	595	847	1101	1318
Общее предложение	610	674	821	1005	1267	1521	1768
<b>Спрос:</b>	2003 г.	2004 г.	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
ITO мишени	350	490	735	992	1350	1755	2193
Прочее	163	189	200	187	210	230	275
Общий спрос	513	679	935	1179	1560	1985	2468
<b>Дисбаланс</b>	<b>97</b>	<b>-5</b>	<b>-114</b>	<b>-174</b>	<b>-293</b>	<b>-464</b>	<b>-700</b>

Прогресс во многих областях металлургии связан с использованием новых эффективных процессов разделения компонентов растворов. Несомненно, интерес представляет флотация ионов и молекул –

перспективный метод извлечения веществ из растворов. Достижения последних лет, связанные с извлечением поверхностно-активных ионов, значительно расширили возможности данного метода.

Многочисленные исследования были направлены на извлечения ценных компонентов из растворов цинкового производство и повышение качества получаемого металла. Вопросы извлечения металлов из растворов цинкового производство ионной флотацией с последующим выделением отдельного продукта в отечественной и зарубежной научной литературе мало освещены.

**Целью настоящей работы** является исследование возможности извлечения индия из растворов цинкового производство, содержащие редкие металлы.

**Идея исследования** заключается в использовании метода ионной флотации для извлечения металлов из растворов цинкового производство для его очистки и получения индийсодержащего продукта.

**Объектами исследования** являются растворы цинкового производство ОАО «Алмалыкский ГМК».

**Научная новизна:**

- обоснован механизм флотируемости ионов индия из сернокислых растворов с использованием диэтилдитиокарбомата натрия.

**Апробация работы:** Результаты исследований представлены на научно-практической конференции одаренных студентов и магистров «Фан техника тараккиётида ёшлар» (Навои, 12 июня 2012 года.)

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 разделов и заключения, содержит 84 страниц текста, включая 15 иллюстраций, 5 таблиц, список литературы из 62 наименований.

Выражаю глубокую благодарность всем сотрудникам кафедры "Металлургия" НГГИ за постоянную методическую помощь и ценные консультации при подготовке диссертации.

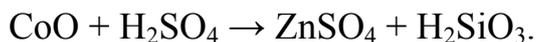
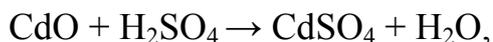
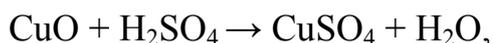
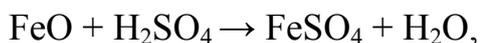
# I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ

## 1.1. Теория выщелачивание обожженных цинковых концентратов [4-6]

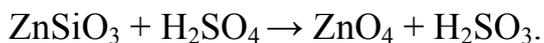
Выщелачивание является первой технологической операцией гидрометаллургического способа получения цинка из сульфидных концентратов.

Цель выщелачивания – возможно, более полно перевести в раствор цинк и некоторые сопутствующие ему ценные компоненты при минимальном загрязнении раствора примесями, оказывающими вредное влияние на последующие операции получения чистого металлического цинка. Все соединения цинка, присутствующие в обожженном концентрате, способны реагировать с серной кислотой и давать водорастворимый сульфат цинка. Нерастворим только не окисленный обжигом сульфид  $ZnS$ .

Соединения железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы и кобальта взаимодействуют с серной кислотой с образованием водорастворимых сульфатов либо других растворимых в воде соединений, например:



Как уже было сказано, силикаты свинца и цинка разлагаются серной кислотой с образованием коллоидной кремневой кислоты, затрудняющей впоследствии сгущение и фильтрацию растворов, например:

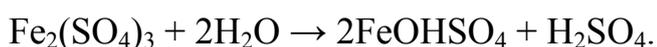
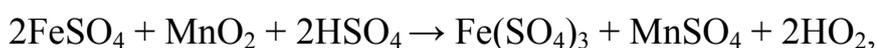


Почти полное выщелачивание окиси цинка и наряду с этим сравнительно малое растворение примесей обусловлены различием

скоростей реакции окислов с серной кислотой. Особенно медленно растворяются феррит цинка  $Zn(FeO_3)_2$  и окись железа  $Fe_2O_3$ , поэтому ионов  $Fe^{3+}$  в растворах мало.

Окислы двухвалентного железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы и кобальта почти полностью переходят в раствор. Присутствие этих примесей затрудняет последующий электролиз, поэтому получаемые растворы необходимо очищать.

Очистка растворов от железа возможна одновременно с выщелачиванием, ионы  $Fe^{2+}$  окисляют двуокисью марганца. В результате окисления и последующего гидролиза в осадок выпадает основной сульфат железа:



Первая реакция протекает в кислой среде, поэтому железо нужно окислять в начале выщелачивания. Вторая возможна только к концу выщелачивания, когда кислота уже израсходована и раствор почти нейтрален.

Одновременно с железом из раствора удаляются примеси мышьяка, сурьмы и частично кремневая кислота. Достаточно полного осаждения мышьяка и сурьмы вместе с железом можно достигнуть, если последнего в 10-20 раз больше по массе, чем мышьяка, и в 20-40 раз больше, чем сурьмы. Для этого недостающее количество железа иногда вводят в раствор.

Для полного извлечения цинка нужен избыток серной кислоты, но для очистки от железа раствор к концу выщелачивания должен быть нейтральным. Поэтому выщелачивание проводят в две стадии. Сначала обожженный цинковый концентрат обрабатывают ранее полученным слабокислым раствором  $ZnSO_4$ , содержащим около 100-130 г/л цинка и 1-5 г/л свободной серной кислоты. Такой кислотности недостаточно для полного выщелачивания всего цинка, и только часть его переходит в раствор, который становится нейтральным а следовательно, и очищенным от железа.

После нейтрального выщелачивания в нерастворимом остатке еще много цинка, поэтому его выщелачивают вторично отработанным электролитом, содержащим около 150- 170 г/л  $H_2SO_4$ . К концу кислого выщелачивания концентрация серной кислоты в растворе уменьшается до 1-5 г/л, раствор отделяют от осадка и направляют на нейтральное выщелачивание (рис. 1.1). Двухстадийное выщелачивание выгодно при крупном масштабе производства и постоянном составе сырья, оно проводится непрерывным способом.

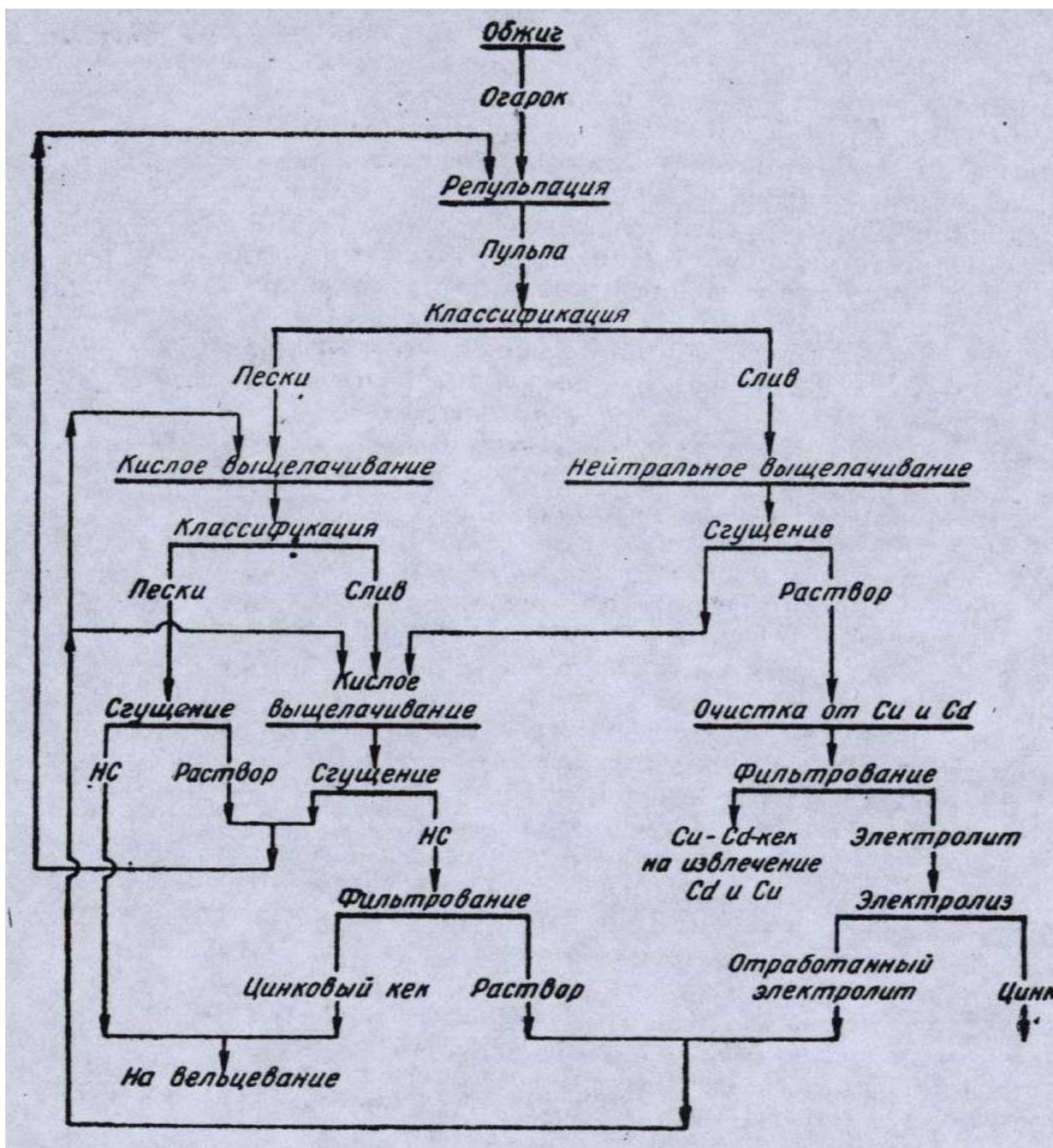


Рис. 1.1. Схема непрерывного выщелачивания цинкового огарка.

При обжиге огарок несколько спекается. Крупные частицы, представленные спеками сульфидов, ферритов и силикатов, медленно реагируют с серной кислотой. Из крупных частиц цинк переходит в раствор медленнее, чем из мелких: поверхность соединений его часто изолирована от раствора пустой породой. Поэтому крупные зерна (пески) перед выщелачиванием измельчают, увеличивая этим поверхность твердого вещества, приходящуюся на единицу массы: скорость растворения пропорциональна величине поверхности частиц.

Горячий огарок и пыль, непрерывно выходящий из обжиговых печей, направляют в желоб, где он смешивается на струю раствора и уносится в классификаторы. Дальнейшее отдельное выщелачивание слива и песков показано на схеме рис. 1.1.

На некоторых заводах предпочитают охлаждение огарка и его классификацию на вибрационном грохоте. Крупный отсев измельчают и возвращают на обжиг. Мелкую фракцию выщелачивают в один прием отработанным электролитом до полной нейтрализации раствора, необходимой для гидролиза солей трехвалентного железа. В этом случае выщелачивание периодическое; оно удобнее, если состав сырья часто меняется.

При выщелачивании всегда необходимо перемешивание пульпы, поддерживающее твердые частицы во взвешенном состоянии. Для этого применяют аппараты двух типов: пневматические и механические, в первых, пульпа перемешивается сжатым воздухом, во вторых - вращающейся мешалкой.

Механическая мешалка показана на рис. 1.2. Чан сделан из стальных листов с защитой кислотоупорным кирпичом. В центре - стальная гуммированная труба с отверстиями в стенках; в ней вращается импеллер со скоростью 40-100 об/мин. Он создает ток пульпы сверху вниз, засасывая ее через отверстия, этим достигается циркуляция пульпы в чане. Перемешивание в механических мешалках лучше, чем в пневматических, а

содержимое их можно подогревать паром, пропускаемым через свинцовые змеевики. Наряду с этим механическое перемешивание требует больших затрат энергии. Пневматические мешалки удобны для непрерывного выщелачивания, а механические для периодического.

Непрерывное выщелачивание проводят в трех-четырех последовательно соединенных пневматических мешалках, одна такая батарея служит для нейтрального, другая - для кислого выщелачивания.

К концу нейтрального выщелачивания в хвостовых мешалках сульфат окиси железа гидролизуются с образованием нерастворимых основных солей. Вместе с этим осадком из раствора удаляются соединения мышьяка и сурьмы.

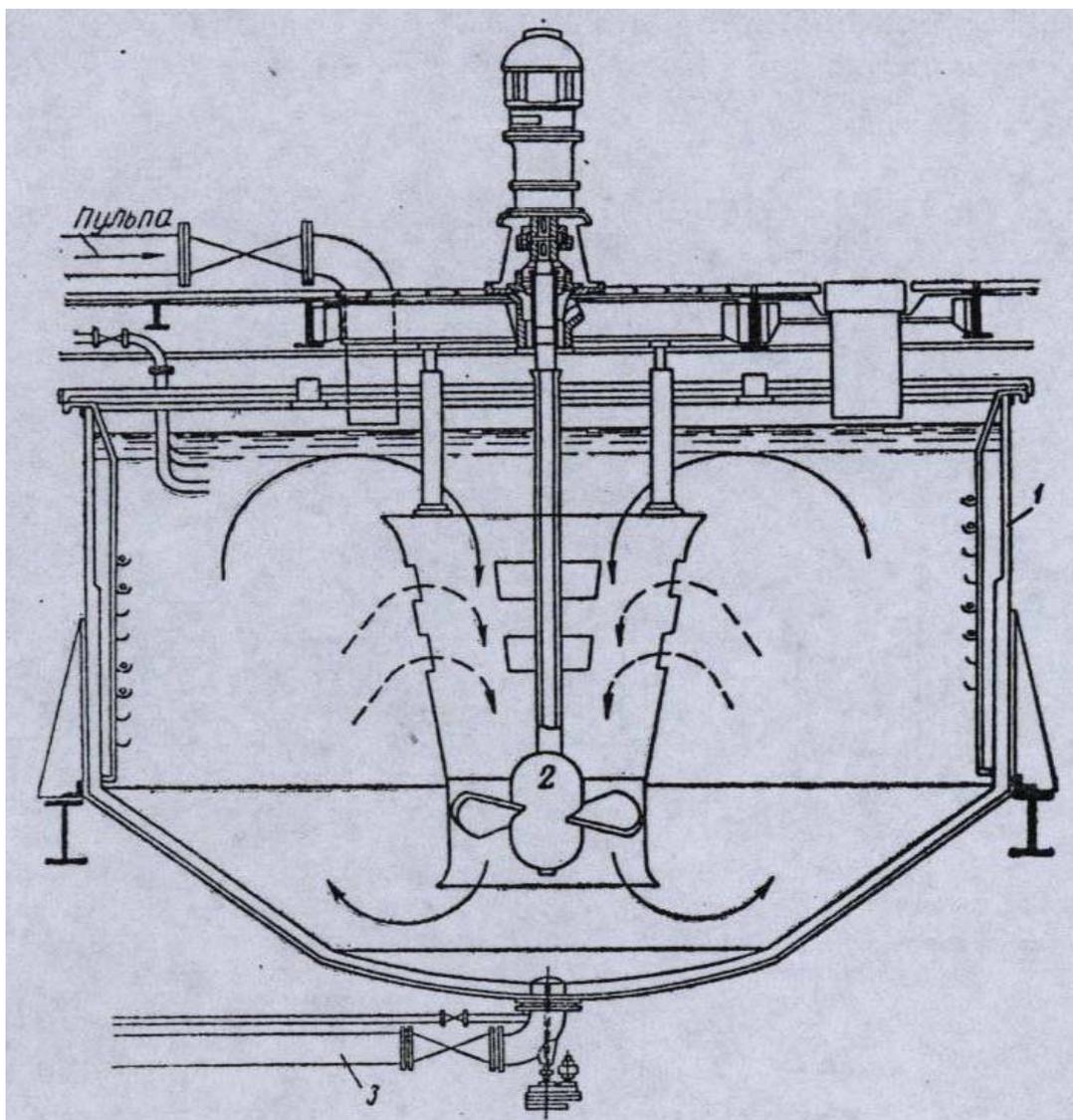


Рис. 1.2. Механическая мешалка: 1-чан со змеевиком для подогрева пульпы; 2-пропеллерная мешалка; 3-труба для слива пульпы.

Из хвостовой мешалки пульпа поступает в сгустители нейтральной ветви. Осветленный слив сгустителей подается на очистку от примесей. Сгущенный продукт - нерастворимый остаток нейтрального выщелачивания в виде густой пульпы, содержащей 15-20 % твердого вещества и 80-85 % (по массе) нейтрального раствора, поступает на кислотное выщелачивание. Сюда же направляют отработанный электролит, который содержит 40-60 г/л Zn, 90-160 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В начале выщелачивания в пульпе Ж:Т=10, а к концу оно возрастает до 20 в результате растворения части цинка.

Температура пульпы вначале 40-50°C, к концу кислотного выщелачивания она повышается до 50-60°C за счет тепла экзотермических реакций окислов с серной кислотой. Далее пульпа поступает в сгустители кислой ветви, работающие подобно нейтральным сгустителям. Сгущенный продукт фильтруют, промывают и выводят из процесса. Отходы гидрометаллургической переработки цинковых концентратов - цинковый кек содержит еще около 1/10 от первоначального количества цинка, а кроме того - свинец, золото, серебро, кадмий, медь и германий.

Цинковый кек перед выводом из производства необходимо отделить от раствора и хорошо промыть: около половины его составляет богатый цинком раствор. На промывку нельзя тратить много воды, иначе промывных вод получится больше, чем можно использовать при выщелачивании. Для хорошей промывки осадков сравнительно малыми количествами воды удобны рамные фильтры периодического действия.

Слив кислых сгустителей вместе с фильтратом рамных, барабанных или дисковых фильтров и промывными водами направляют на нейтральное выщелачивание (рис. 1.3).

## **1.2. Практика выщелачивание обожженных цинковых концентратов [7]**

Цех выщелачивание цинкового завода осуществляет переработки твердых промпродуктов с целью перевода цинка, кадмия и других металлов

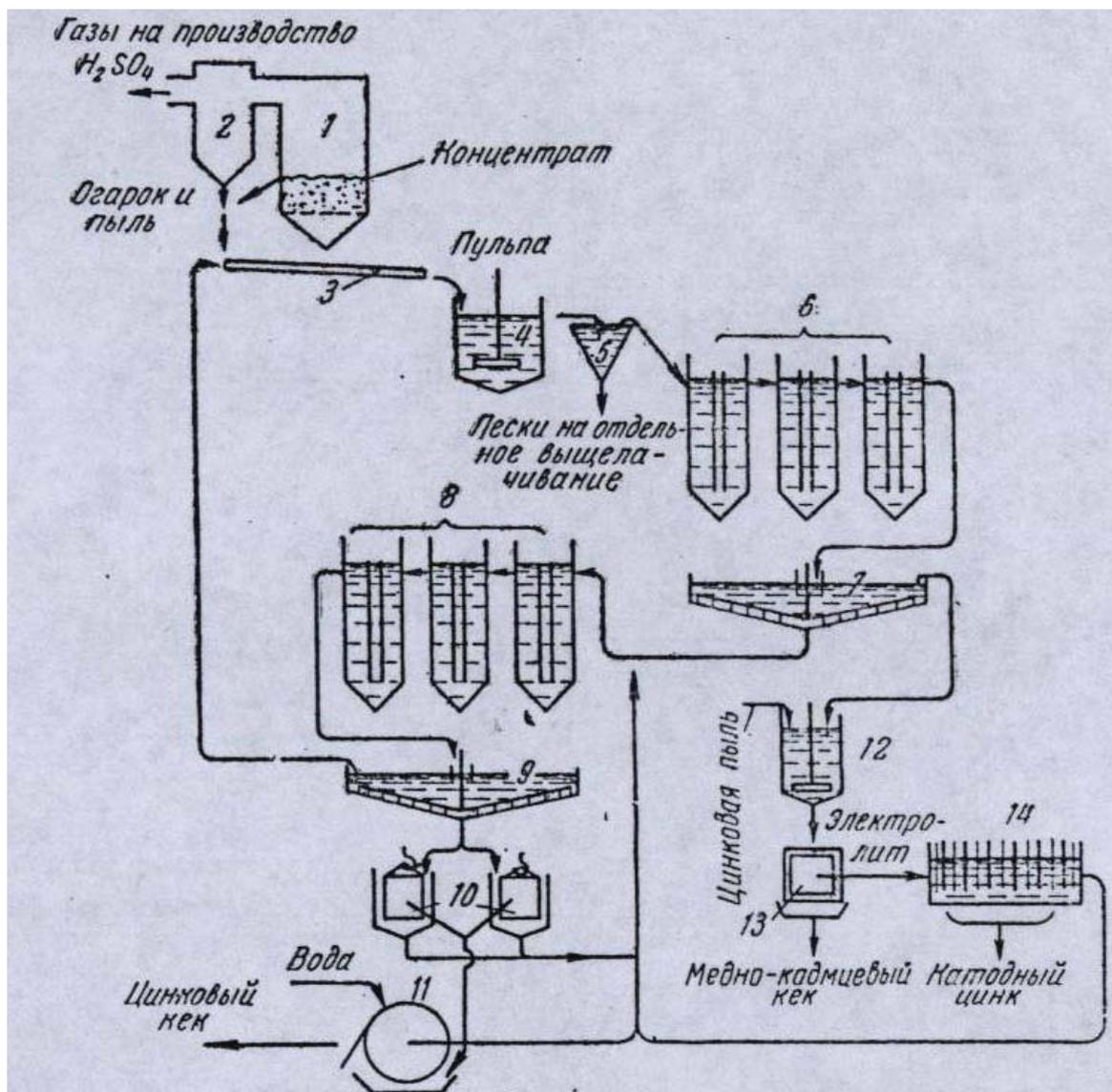


Рис. 1.3. Краткая схема цепи аппаратов гидрометаллургии цинка:  
 1-обжиговая печь; 2-пылеуловители; 3-желоб; 4-чан с мешалкой;  
 5-классификатор; 6-нейтральные пачук; 7-нейтральные сгустители;  
 8-кислые пачуки; 9-кислые сгустители; 10-рамные вакуум-фильтры;  
 11-дисковые вакуум-фильтры; 12-чаны для осаждения меди и кадмия;  
 13-фильтр-прессы; 14-электролитные ванны.

из оксидной формы в водорастворимые соли. Сырьём для цеха выщелачивания является:

- продукты обжига обжигового цеха, %: цинк – 57-60, сера сульфидная – не более 0,5;

- прокаленные вельцокисы и шлаковозгоны вельщеха, %: цинк – 54-60, свинец – 10-14, кадмий – 0,8-1,2, хлор – не более 0,06, фтор – не более 0,01, восстановитель – не более 1,0.

Кроме перечисленного сырья в цех поступает:

- отработанный цинковый электролит с электролиза, г/л: серная кислота – 100-150, цинк – 40-55;

- бедно-кадмиевый раствор кадмиевого цеха, %: цинк – 100-150, кадмий – 0,02-0,072, кобальт – не более 0,004, рН 4,8-5,2;

- бедно-индиевый раствор редкометалльного производства, %: серная кислота – 18-25, цинк – 110-140, индий – не более 0,02;

- цинковый пыль электролитного цеха, %: цинк металлический – не более 90, цинк общий – не менее 95.

Выщелачивание классифицированного огарка и пылей производится периодически в 10 мешалках с механическим перемешиванием с рабочим объёмом 105 м<sup>3</sup>. В мешалку по желобам поступает смесь растворов: отработанный электролит из цеха электролиза, верхний слив промывочного сгустителя, бедно-кадмиевый раствор и раствор после выщелачивания возгонов и вельцокислов, начальная концентрация серной кислоты составляет 50-100 г/л. одновременно с заполнением указанной смесью растворов в мешалки подаётся измельчённая марганцевая руда или шлам электролитных ванн для окисления двухвалентного железа.

Растворы нагревается острым паром до температуры 60-70<sup>0</sup>С.

Загрузка огарка и пылей производится при помощи аэропитателей с учетом концентрации серной кислоты в смеси растворов, залитых в мешалку и нейтрализующей способности огарка. Выщелачивание производится в одну стадию до устойчивой кислотности растворов рН 4,6-5,2.

Нарушение режима кислотности при выщелачивании (перегруз огарка) приводит к резкому ухудшению отстаивания пульпы в сгустителях. В процесс нейтрального выщелачивания в раствор переходит из огарка: цинк, медь, кадмий и другие металлы, а также происходит гидролитическая

очистка растворов от железа, мышьяка, сурьмы, частично меди, кремния и другие гидролизующихся примесей. Время проведения операции 1-1,5 часа.

Содержание массовой доли железа двухвалентного не более 60 мг/л, скорость отстаивания пульпы – 40 % от объёма за 30 мин.

Из мешалок пульпа самотёком по желобам распределяется по сгустителям 4-8 диаметром 18 м ёмкостью 750 м<sup>3</sup>. Верхний слив сгустителя с содержанием твёрдого 2 г/л самотёком поступает в сборники ёмкостью 100 м<sup>3</sup> каждый, откуда насосами подаётся на очистку от меди, кадмия, кобальта цинковой пылью. Нижний слив сгустителей насосами автоматически подаётся в желоб и далее самотёком поступает на довыщелачивание цинка в кислый сгуститель. Время прокачки нижнего слива, устанавливается технологом цеха и составляет 0,5-2 мин через 5-6 мин. Отношение Ж:Т пульпы нижнего слива 1,0-2:1.

Для улучшения отстаивания в сгустителя подаётся полиакриламид в количестве 0,1-0,3 л/м<sup>3</sup> раствора. Причинами нарушения режима отстаивания могут быть:

а) накопление кремнекислоты в процессе из-за повышенного содержания её в огарке;

б) недостаточный вывод илов из промывочных сгустителей, вследствие чего в верхнем сливе резко увеличивается содержание твёрдых частиц, которые циркулируют в процессе;

в) при перегрузке огарком мешалок и повышении значения рН;

г) при неравномерной циркуляции растворов.

Высота отстоя в нейтральном сгустителе не менее 0,5-0,8 м.

Нижний слив нейтральных сгустителей № 4-8 автоматически по наклонному желобу поступает в сгустители № 2,3 диаметром 18 м, объёмом 750 м<sup>3</sup>. В этот же желоб подаётся отработанный электролит с таким расчётом, чтобы концентрация серной кислоты в верхнем сливе была в пределах 0,5-15,0 г/л. для улучшения отстаивания в сгустители подаётся

полиакриламид в количестве 0,1-0,3 л/м<sup>3</sup> раствора. Нижний слив сгустителей – цинковый кек при отношении Ж:Т=1-2:1 и кислотности рН-4,0-5,1 подаётся в бункера рамных вакуум-фильтров и далее откачивается в ФСО вельцеха. Фильтрат ФСО вельцеха (с содержанием твердого не более 30 г/л) поступает в сгустителя № 2,3. Верхний слив сгустителей № 2,3 с содержанием твердого не более 100 г/л откачивается на выщелачивание огарка.

Очистка раствора верхнего слива нейтральных сгустителей от меди, кадмия, кобальта, никеля и других примесей проводится цинковой пылью по двухстадийной схеме.

Массовая доля компонентов в ВСНС:

цинк – 100-135 г/л,  
кадмий – 0,2-0,6 г/л,  
кобальт – 2,5-8 мг/л,  
сурьма – 0,5-1,5 мг/л,  
SiO<sub>2</sub> – 0,1-0,3 г/л,  
медь – 0,2-2,0 г/л,  
железо – не более 60 мг/л,  
никель – 1-4 мг/л,  
мышьяк – 0,4-1,0 мг/л,  
твёрдое – не более 2 г/л,  
рН раствора – 4,6-5,3,  
температура – 53-65<sup>0</sup>С.

На I стадии работает – 5 мешалок и на II стадии – 3 мешалки. Мешалки соединены преточными жёлобами.

Растворы ВСНС из сборника насосами по жёлобам подаются на I стадию очистки – мешалку № 1. Туда же подаётся раствор соли Шлиппе в соотношении сурьмы: кобальт – 0,8-1,0: 1.

Цинковый пыль в количестве 30 % от общего расхода и оборотный цинк – кадмиевый кек с фильтр прессов II стадии очистки подаётся в

следующий реактор данной стадии. Пульпа последовательно перемешивается по всем мешалкам I стадии и направляется на сгущение в сгустителя № 15, 16 диаметром 12 м. для улучшения отстаивания подаётся полиакриламид.

Нижний слив сгустителя № 15, 16 (медно-кадмиевый кек) с отношением Ж:Т=2-3:1 откачивается в кадмиевый цех. Массовая доля компонентов в медно-кадмиевом кеке, %: цинк – 36-45, кадмий – 2,5-8,0, кобальт – 0,02-0,06, сурьма – 0,1-0,15, медь – 3,5-10,0, никель – 0,02-0,04.

Верхний слив сгустителей № 15, 16 подаётся в мешалку II стадии очистки. Туда же подаётся цинковая пыль в количестве 70 % от общего расхода. Пульпа после II стадии очистки поступает на фильтрацию на фильтр- пресса. Получаемый оборотный цинк-кадмиевый кек собирается шнеком из бункеров в мешалку и возвращается на I стадии очистки.

Фильтрат (очищенный нейтральный электролит) собирается в двух сборных баках ёмкостью по 100м<sup>3</sup>, откуда насосам подаётся в баки электролитного цеха.

Массовая доля компонентов в нейтральном очищенном электролите:

цинк – 100-135 г/л,

железо – не более 60 мг/л,

медь – не более 0,1 мг/л,

мышьяк – не более 0,1 мг/л,

марганец – 4-8 г/л,

сурьма – не более 0,1 мг/л,

кобальт – не более 1,2 мг/л,

кадмий – не более 2,0 мг/л,

никель – не более 0,2 мг/л.

Раствор не должен содержать взвешенных частиц.

В нижний бак заливается вода на 10-15 см ниже уровня, затем включается пар и перемешивание. После нагрева воды до 65-70<sup>0</sup>С, загружается 4 мешка соли Шлиппе. Через люк на баке загружается каустическая сода в количестве 0,5-1,0 кг в зависимости от наличия

разложившейся соли Шлиппе (сульфид сурьмы - рыжая взвесь). Готовый раствор должен иметь светло-зелёный цвет, с концентрацией сурьмы 9-10 г/л.

Время перемешивания раствора 1 час. Готовый раствор закачивается в верхний дозировочный бак.

Нейтральное выщелачивание обожженных вельцокислов и шлаковозгонов производится периодически в мешалках объемом 105 м<sup>3</sup>. В мешалку по жёлобам подаётся отработанный электролит. Начальная концентрация серной кислоты 120-150 г/л, при необходимости концентрация доводится серной кислотой. Вельцокисы порциями из бункеров посредством аэропитателей загружаются в мешалку до концентрации серной кислоты 15-20 г/л и выщелачиваются в течение 2-3 часов. Нейтрализация проводится до устойчивого значения рН – 4,8-5,2. Окисление восстановителей производится кислородом воздуха, подаваемого непосредственно в раствор. Температура процесса поддерживается не ниже 85<sup>0</sup>С. Окисление восстановителей производится до содержания железа двухвалентного не более 120 мг/л. Пульпа подогревается до температуры 85-90<sup>0</sup>С глухим паром. По окончании операции пульпа сбрасывается в сгуститель № 10, 12. Для улучшения отстаивания подается полиакриламид. Верхний слив сгустителя № 10, 11 с содержанием твердого не более 2 г/л сливается в сборник объемом 100 м<sup>3</sup>, откуда откачивается на выщелачивание огарка.

Нижний слив сгустителя № 10, 11 - нейтральные ила при Ж:Т=1-2:1 направляется на кислое выщелачивание.

Кислотное выщелачивание нейтральных илов производится в мешалках № 20, 21 объемом 105 м<sup>3</sup>. В мешалку закачивается отработанный цинковый электролит в количестве 50-55 м<sup>3</sup>. Начальная концентрация серной кислоты в растворе 150-180 г/л, при необходимости концентрация доводится серной кислотой. Насосами закачивается нижний слив сгустителей № 10, 11. Пульпа подогревается глухим паром до температуры 85-95<sup>0</sup>С. нейтрализация кислоты илами производится до конечной устойчивой концентрации серной кислоты 18-35 г/л. время выщелачивания 3,5-5,0 часов.

По окончании выщелачивания пульпа сливается в сгуститель № 9. Для улучшения отстаивания подается полиакриламид. Верхний слив сгустителя – индийсодержащий раствор, после осветления самотёком поступает в сборник ёмкостью 100 м<sup>3</sup>, из которого насосом подаётся в редкометалльное отделение кадмиевого цеха для извлечения индия. Рафинаты (растворы после осаждения индия) из РМО кадмиевого цеха закачивается в две мешалки V=105 м<sup>3</sup> № 17, 22 для проведения предварительной нейтрализации до кислотности рН 1,5-4,5 вельцокистью. По окончании операции пульпа сливается в сгуститель № 12. Нижний слив сгустителя поступает на кислое выщелачивание. Верхний слив направляется на гидролитическую очистку в пачуки.

При взаимодействии цементными осадками выделяется мышьяковистый водород. Направляется в кадмиевый цех для извлечения индия.

Нижний слив сгустителя № 9 – свинцовый кек при отношении Ж:Т=1-2:1 откачивается в бункера рамных вакуум-фильтров, репульпируется горячей водой, фильтруется и направляется в ФСО вельццефа, с отношением Ж:Т=1-2:1. Расход воды на отмывку свинцового кека – 10-15 м<sup>3</sup>. На отмывку используется конденсат после подогрева пульпы в мешалках и пачуках.

### **1.3. Теория и практика промышленного получения индия**

На сегодняшний день нет достоверных сведений о мировых ресурсах индия, так как его извлечение всегда привязано к переработке цинковых руд. По приблизительным оценкам United States Geological Surveys (по состоянию на июнь 2004 г.) суммарный мировой запас разведанных месторождений индия составляет 2,5·10<sup>3</sup> тонн в пересчете на металл, а объемы резервной базы (с учетом неразведанных ресурсов) – 6·10<sup>3</sup> тонн металла. Мировыми лидерами по запасам индия являются Канада (30 % мировых запасов), Китай и США (10 % мировых запасов) [8].

Основная доля природного индия приходится на свинцово-цинковые месторождения (70–75 %) и лишь небольшая его часть на оловянные месторождения (10–15 %), поэтому в настоящее время основным источником первичного индия являются цинковые обманки полиметаллических месторождений. Индий получается как побочный продукт переработки свинцово-цинковых, полиметаллических или оловянных руд, а далее цинковых медных или оловянных концентратов. Схемы извлечения индия сложны и многостадийны, так как для индия, в отличие от большинства других редких металлов, нет специфических химических реакций, позволяющих отделять его от нежелательных примесей, а многочисленные методы цементации, экстракции и ионообменного выделения также не вполне селективны.

Объем производства и потребления редких и рассеянных металлов, в основном, определяет техническое развитие страны, так как их извлечение требует использования высоких технологий, а применение связано с уровнем развития электронной техники, атомной и др. видов отраслей промышленности. Поэтому разработка эффективной технологии получения индия особенно актуальна. По производству индия Россия занимает одно из ведущих мест в мире. Значительные его количества идут на экспорт. Доля Челябинского цинкового завода в мировом производстве составляет более 10 %. Самыми крупными потребителями индия являются США и Япония. Индий типичный редкий, рассеянный металл, сложность его извлечения связана с отсутствием собственной сырьевой базы. Основными сырьевыми источниками являются сульфидные полиметаллические руды и цинковые концентраты [41].

Одной из первых областей промышленного использования индия является получение твердых износостойких покрытий. Подшипники с индийсодержащими покрытиями - медноиндиевыми, цинкиндиевыми и др. - имеет срок службы в пять раз больший по сравнению с обычными [41]. Индий образует прочные покрытия на металлах с хорошими

антикоррозийными свойствами, особенно к действию щелочных растворов. Добавка индия во многие сплавы повышает их прочность, пластичность, сопротивление к коррозии. Сплавы индия с благородными металлами применяются в ювелирном деле. Особой разновидностью припоев являются диффузионотвердеющие припои или твердеющие пасты, получаемые смешением жидкого индийсодержащего сплава (например, с галлием и серебром) и мелкодисперсных металлических порошков (например, меди). Затверждение происходит в термостате. Перспективным направлением использования индия является стоматология. Индий используют в атомной технике для изготовления индикаторов нейтронов. Сплавы индий - Me (Me - Cd, Bi, Ag) предложены для изготовления регулирующих стержней в атомных реакторах [42, 43]. Одной из основных областей применения индия является полупроводниковая техника и радиоэлектроника. Значительную часть индия используют в производстве полупроводниковых материалов. Индий является акцепторной примесью в германии и кремнии, его применяют для создания p-n-переходов в полупроводниковых диодах и триодах. Гетеропереходы на основе фосфида индия уже нашли применение в разработках высокоэффективных солнечных элементов, позволяющих довести их коэффициенты полезного действия до 18 % [44-45]. Порошки индия используют для улучшения контакта и износостойкости в производстве графитовых щеток. Металлический индий вследствие очень большой пластичности, низкого давления пара и высокой адгезии к различным материалам используют для изготовления прокладок в высоковакуумных приборах и космических аппаратах.

Имеется целый ряд монографий [41, 42, 44-45], в которых описываются свойства металлического индия и его соединений, свойства сплавов, диаграммы состояния солевых систем, включающих хлорид индия, а также различные технологические схемы переработки индийсодержащего сырья и технологии получения индия высокой чистоты. Известные схемы извлечения отличаются большой сложностью и многостадийностью, акцентированы на

конкретный вид индийсодержащего сырья, обладают рядом недостатков, к которым относятся низкий процент извлечения, большие материальные затраты, а также немаловажным фактором является экологический аспект производства.

В процессах обогащения полиметаллических руд индий имеет тенденцию к преимущественному переходу в цинковый, медный и свинцовый концентраты [42]. Содержание индия в обогащенных концентратах низкое и составляет 6-100 г/т. Поэтому переработка концентратов, направленная только на извлечение одного индия, экономически не целесообразна. Промышленное производство металлического индия имеет место при основном производстве цветных металлов. В целом можно выделить три основные стадии технологии получения металлического индия: получение индиевого концентрата, чернового металла, рафинирование чернового металла. В литературе приводятся данные по распределению индия по продуктам пирометаллургической переработки концентратов [42-44], тем не менее отсутствуют сведения по фазовому составу и формам нахождения индия.

Основными видами индиевого сырья являются концентраты и промпродукты от их переработки, в том числе возгоны процессов термической обработки. Концентрация индия в них по сравнению с исходными концентратами может увеличиваться в 100-500 раз [41]. Извлечение индия в возгоны можно повысить путём увеличения концентрации хлора в шихте. Хлор вводят в виде хлорида натрия, кальция или хлоридных дроссов. Сведения о способах подачи хлорсодержащих реагентов совместно с флюсующими добавками в литературе отсутствуют. Недостатком хлоридовозгонного метода при вельце-вании является высокое содержание хлора в растворах цинкового производства. Поэтому содержание хлора в вельц-оксидах необходимо снижать. Известными методами удаления хлора являются водно-содовая отмывка или прокалка возгонов [41]. Негативным фактором водно-содовой отмывки является

высокое содержание натрия и выщелоченных сульфат-ионов в сбросных водах не поддающихся осаждению на очистных сооружениях. Прокалка сопряжена с образованием вредных газов, которые необходимо улавливать.

Несмотря на различное происхождение пылей и возгонов (это могут быть вельц-оксиды, раймовка, свинцовые пыли, возгоны от фьюмингования свинцовых или медных шлаков и т.д.) для всех них характерно обогащение цинком, кадмием, свинцом в виде оксидов. Соответственно применяющиеся для них методы переработки имеют много общего, что позволяет рассматривать их совместно.

Разложение возгонов чаще всего проводят методом сернокислотного выщелачивания, которое позволяет перевести в раствор - 70 % индия [41]. Более полное извлечение индия в раствор достигается при сульфатизации (нагревание возгонов с концентрированной серной кислотой до 300-400°C). Однако эта операция связана с образованием большого количества газов содержащих примеси мышьяка, фтора и хлора.

Для выделения индия из растворов известен ряд методов осаждения в виде малорастворимых соединений. Методом гидролитического осаждения индий выделяется из растворов в виде гидроксида или основной соли в результате гидролиза. При 25°C гидролиз из сульфатных растворов идёт по реакции:

$$\text{In}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \quad (1)$$
 с образованием основной соли  $\text{In}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При более высокой температуре гидролиза образуется гидроксид индия. Индий из растворов, содержащих помимо него цинк, кадмий, медь и алюминий в преобладающих количествах, осаждается практически при тех значениях pH, что и из чисто индиевых растворов [24]. Осаждение индия происходит в том же интервале pH -2,6, что осаждение галлия и трёхвалентного железа. При низких концентрациях индия и высоких концентрациях алюминия, меди и цинка осаждение этих металлов будет происходить при одних и тех же значениях pH. Поэтому гидролитический метод не позволяет селективно выделить индий из растворов. С его помощью

можно добиться только постепенного обогащения с получением в результате нескольких переосаждений индиевого концентрата. Недостатком гидролитического метода является неполнота осаждения индия (очевидно, из-за малой скорости достижения равновесия между осадком и раствором с малой концентрацией индия) и, следовательно, небольшое его извлечение. Кроме металлов, осаждающихся при низких рН, в концентраты вследствие адсорбции и образования твёрдых растворов гидроксидов переходят также металлы, осаждающиеся при более высоких рН, например кадмий, что делает осаждение ещё менее селективным.

Метод осаждения индия в виде арсенидов заключается в процессе нейтрализации индиевых растворов в присутствии мышьяка. Осаждение индия начинается при более низких значениях рН 2,0-2,4. Особенно сильное влияние оказывает присутствие пентавалентного мышьяка. В этом случае вместо основного сульфата или гидроксида в осадок выделяется основной арсенат состава  $5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Осаждается арсенат в более узком интервале рН (от 2 до 3,4) по сравнению с гидроксидом [41]. Арсенаты цинка, кадмия, свинца, двухвалентного железа осаждаются при более высоких значениях рН. Арсенат трёхвалентного железа осаждается совместно с индием или раньше его, поэтому перед осаждением индия в виде арсената рекомендуется восстановить железо до двухвалентного. Остаток после первого нейтрального выщелачивания, проведённого с целью удаления основной массы цинка, обрабатывается соляной кислотой. Полученный раствор нейтрализуется содой до рН 1. При этом осаждаются часть мышьяка, олова и сурьмы, тогда как индий остаётся в растворе. После отделения осадка последующая нейтрализация до рН 4,5 приводит к полному осаждению индия в виде арсената, а также арсенатов железа, частично цинка. Обработкой осадка арсената щёлочью получают остаток гидроксида индия и железа, который далее перерабатывается на металлический индий. Недостатками арсенатного способа являются весьма медленная фильтрация

нейтрализованных содой растворов и введение ионов натрия в цинковые растворы, что затрудняет их дальнейшую переработку.

Известна также технология осаждения индия в виде фосфатов. Так как арсенаты тяжёлых металлов начинают осаждаться при более низких значениях рН, чем фосфат индия, то для получения более богатого индиевого концентрата предварительно отделяют мышьяк, селен, теллур и т.п. добавлением дитионита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Фосфат индия осаждается действием  $\text{NaNH}_2\text{PO}_4$ , который добавляется в незначительном избытке по отношению к индию, после чего гидроксидом натрия раствор нейтрализуют до рН 3,2. В этих условиях цинк и кадмий остаются в растворе. Фосфат индия растворяют в серной кислоте, и процесс повторяют. После 2-3-кратного осаждения фосфата индия действием гидроксида натрия индий переводят в гидроксид, который в токе водорода восстанавливается до металла. Вместо однозамещённого фосфата натрия для осаждения индия рекомендовались также пиррофосфат и три-полифосфат натрия  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Фосфатному методу присущи те же недостатки, что и арсенатному.

Цементационный процесс часто применяется в технологии получения индия. Как следует из нормального потенциала индия и его положения в ряду напряжений, индий должен вытесняться из раствора такими металлами как цинк, алюминий, и сам должен вытеснять медь и в меньшей степени олово и свинец. Однако потенциал элемента зависит от концентрации. С понижением концентрации потенциал становится более отрицательным. Поэтому, когда индий присутствует в растворах в очень малых концентрациях, цементация индия будет происходить не перед выделением кадмия, как можно ожидать исходя из нормальных потенциалов, а совместно с кадмием и даже после выделения основной массы кадмия. Фракционным добавлением осадителя - цинковой пыли - удаётся отделить индий от большей части меди, но не от кадмия. Для полного выделения индия из разбавленных растворов приходится добавлять большой избыток цинковой пыли, что сильно

разбавляет концентрат. Поэтому метод цементации в настоящее время редко применяется для первичного осаждения индия из раствора.

Основным индиевым сырьем являются возгоны свинцово-цинковых производств пыль. При обогащении свинцово-цинковых руд индий в основном переходит в цинковые и, в небольшой степени, в свинцовые концентраты, часть индия остается с пустой породой. Полученные цинковые концентраты обжигаются, и практически весь индий, вследствие низкой летучести  $In_2O_3$ , остается в огарке. При последующем пирометаллургическом получении цинка индий почти полностью переходит в летучие возгоны. Несмотря на различное происхождение, для всех возгонов характерно обогащение цинком, свинцом, кадмием и многими другими элементами, вследствие чего извлечение индия из них затруднено. Кроме того, содержание индия в таких возгонах редко превышает 0,01 %. Основным способом разложения возгонов является сернокислотное выщелачивание. Наиболее полное извлечение индия в раствор достигается обработкой большим избытком серной кислоты или с помощью сульфатизации (действием концентрированной серной кислоты на возгоны при нагревании). В процессе сульфатизации в значительной степени удаляются примеси мышьяка, хлора и фтора, но остаются цинк, медь, кадмий, алюминий и другие элементы. Обработанные кислотой возгоны далее обрабатываются водой, в результате которой получают разбавленные сернокислотные растворы с концентрацией индия около 0,1 г/л. Самой сложной стадией процесса является извлечение индия из таких растворов, для которого предложено множество методов избирательного осаждения и растворения, экстракции и ионного обмена; все они не являются вполне селективными. На практике применяется последовательное сочетание этих методов для наиболее полного и селективного извлечения элемента.

На первом этапе выделения индия из растворов после выщелачивания могут применяться обработка избытком не очень концентрированного раствора гидроксида натрия (отделение Al, Zn, As, Sb, Sn, Ga, Ge), избытком

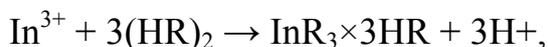
водного аммиака (отделение Cd, Co, Cu, Ni, Zn) или сероводородом в сильноокислой среде.

На втором этапе используются процессы цементации, амальгамного восстановления, экстракционного и ионообменного извлечений. Цементация – вытеснение индия из раствора цинковой пылью, черновым индием или алюминиевыми листами, которое в значительной степени позволяют избавиться от примесей железа и алюминия. В результате цементации получается пирофорный (самовоспламеняющийся на воздухе) губчатый индий, который выдерживают сутки под слоем воды для пассивации. Амальгамный способ заключается в переведении индия из водного раствора в фазу ртути действием амальгамы цинка или электролизом на ртутном катоде. Разложением амальгамы получают металлический индий. Электролизом на ртутном катоде можно выделить практически весь индий даже из сильно разбавленных растворов. В экстракционных методах в качестве органической фазы часто применяется раствор алкилфосфорных кислот в керосине. Таким способом можно экстрагировать почти нацело весь индий из серноокислотных растворов. Совместно с индием в специально подобранных условиях экстрагируются лишь Sb(III), Sn(IV), Fe(III). После повторной экстракции индий из раствора выделяется цементацией. Ионообменное выделение (наряду с экстракцией и цементацией) применяется для очистки индиевых концентратов.

Изучена экстракция индия из серноокислых растворов кислыми фосфорорганическими экстрагентами – изододecilфосфетановой кислотой (ИДДФК) и диоктилфосфетановой кислотой (ДОФК). Рассмотрено влияние на извлечение индия концентрации серной кислоты и самого металла в водной фазе, концентрации и природы экстрагента в органической фазе, времени контакта фаз и температуры. Реэкстракция индия из органической фазы может быть проведена растворами 250-350 г/л серной кислоты. При экстракции в органической фазе образуются комплексы состава  $InR_3 \times 3HR$ , где HR – экстрагент (ИДДФК, ДОФК) [9].

В настоящее время для очистки и концентрирования индия из сложных растворов обычно используют экстракцию ди-2-этилгексилфос-форной кислотой (Д2ЭГФК). Существенный недостаток её применения связан с необходимостью проведения реэкстракции растворами соляной кислоты. В данной работе рассмотрена возможность использования для экстракции индия из сульфатных растворов фосфорорганических реагентов, являющихся более слабыми кислотами, чем Д2ЭГФК – изододецилфосфетановой (ИДДФК) и диоктилфосфетановой (ДОФК) кислот.

Экстракция индия фосфорорганическими кислотами протекает по катионообменному механизму и может быть описано уравнением типа



где, HR – Д2ЭГФК, ИДДФК, ДОФК.

При содержании серной кислоты 10-15 г/л за одну стадию извлекается 80-90 % металла. При большей кислотности водной фазы наблюдается подавление экстракции индия. Проведенные исследования по изучению солевого фона на экстракцию индия показали, что такие металлы, как железо (2+), цинк, медь, марганец, кобальт, кальций, магний и никель из слабокислых водных растворов ( $\text{pH} < 2$ ) практически не экстрагируются. Железо (3+) при этих условиях переходит в органическую фазу. По этой причине требуется предварительная операция очистки от него, например, гидролитическая.

Рассмотрено влияние на процесс распределения индия природы и концентрации экстрагента. Установлено, что извлечение индия в органическую фазу в соответствии с ростом силы кислоты возрастает в ряду ДОФК < ИДДФК < Д2ЭГФК. Для всех рассмотренных экстрагентов при их концентрации в органической фазе 0,6-0,8 моль/л (разбавитель - керосин) извлечение индия из водной фазы составляет не менее 80-90 %.

Результаты изучения экстракции индия фосфорорганическими реагентами в интервале температур 20-50<sup>0</sup>С свидетельствуют об отсутствии существенного влияния температуры на извлечение металла.

Установлено, что экстракция индия ИДДФК и ДОФК относится к процессам с медленной кинетикой. Для установления равновесия время контакта фаз должно быть не менее 20 мин. Однако для приближения к равновесию на 90-95 % достаточно 10 мин перемешивания.

Установлено, что эффективная реэкстракция индия может быть проведена растворами, содержащими 250-350 г/л серной кислоты. Это является существенным преимуществом ИДДФК и ДОФК перед Д2ЭГФК.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать следующую схему экстракционного извлечения индия растворами ИДДФК и ДОФК, которая включает операции: восстановления железа (+3) до железа (+2); экстракции индия 0,6-0,8 моль/л растворами ИДДФК или ДОФК в керосине из сернокислых растворов; промывки органической фазы водным раствором, содержащим 5-10 г/л серной кислоты; реэкстракции индия растворами 250-350 г/л серной кислоты; выделения индия из реэкстрактов.

По имеющимся данным, разработаны, а также получили промышленное распространение следующие основные технологии переработки цинковых кеков [10]:

- Гидрометаллургические - в основном сводятся к выщелачиванию цинковых кеков растворами серной кислоты при повышенных температурах (70-200<sup>0</sup>С). Дальнейшая технология сводится к очистке получаемого раствора сульфата цинка от примесей, прежде всего - от железа, с тем чтобы обеспечить его качество, необходимое для электролиза. Железо из раствора чаще всего выводится в отдельный "хвостовой" продукт [11-18]. Существуют способы, сочетающие выщелачивание продуктов с флотацией, что позволяет выделять концентраты, содержащие некоторые ценные компоненты, в частности, серебро [19].

- Пирометаллургические способы, использующие процессы, происходящие при температурах 400-1300<sup>0</sup>С. Основной метод пирометаллургической переработки - вельцевание, т.е. высокотемпературный обжиг во вращающихся трубчатых печах. Известны также технологии

возгонки цинка в дуговой электропечи, магнетизирующий обжиг с последующим выщелачиванием огарков, хлорирующий обжиг в печах "кипящего слоя" [20-26].

Гидрометаллургические способы имеют существенный недостаток - они не позволяют обеспечить извлечение индия из цинковых кеков в раствор [27]. Из пирометаллургических способов одним из наиболее распространенных является вельцевание. Оно в настоящее время применяется на всех отечественных заводах, а в мире насчитывается более 20 предприятий, использующих этот процесс.

Как показало технико-экономическое сопоставление современных способов переработки вторичного цинксодержащего сырья (цинковые кеки, окисленные руды и др.), выполненное Н.А. Пирэ [28], вельц-процесс по-прежнему является одной из эффективных технологий.

Вельцевание распространено по причине своей универсальности, простоты обслуживания и других преимуществ. Достоинством вельц-процесса, отличающим его от гидрометаллургических способов и Аштек-процесса является возможность утилизации при вельцевании цинксодержащих отходов: шлаков свинцовой плавки, шламов от очистки сточных вод, содержащих цинк, отходов металлургических и химических предприятий, хвостов обогатительных фабрик и т.д. [25-28].

К недостаткам вельц-процесса возможно отнести потребность в качественном углеродистом восстановителе (коксовая мелочь) и загрязнение окружающей среды продуктами переработки (трудноутилизируемый клинкер, содержащие серу отходящие газы). Однако в настоящее время вопрос утилизации побочных продуктов вельцевания находит свое решение - клинкер, даже не содержащий ценных компонентов, может быть использован в цементной промышленности [28] и в качестве закладочного материала в горных выработках, тогда как железосодержащие отходы гидрометаллургических технологий в силу содержания токсичных

соединений мышьяка, сурьмы и высокой дисперсности требует особых условий для складирования.

При температурах вельц-процесса (900-1200°C) исследовано влияние добавки хлорида натрия к клинкеру вельц-печи, отобранному в зоне его формирования, на отгонку из последнего цинка, свинца, индия и серебра. Установлено, что добавка реагента (до 0,148 % хлора в исходном материале) позволяет дополнительно отогнать: цинк - 10-18 %; свинец - 8-21 %; индий - 23-27 %; серебро - 2,5 %. При этом около 60-70 % рассмотренных металлов отгоняется в условиях опыта в течение первых 10-15 минут.

Разработанная технология была испытана в промышленных условиях в существующем вельц-цехе ОАО "ЧЦЗ". Показана ее практическая применимость. При дозировке хлорида натрия 0,2-1,0 % к массе кека извлечение цинка повысилось на 0,8 %, свинца - на 0,5 %, серебра - на 2,6 %. Селективность действия новой технологии на компоненты шихты вельцевания выразилась в преимущественном повышении извлечения индия - оно увеличилось на 10-12 %, причем содержание его в клинкере сократилось практически вдвое.

Целью работы [29] является: проведение исследований технологических процессов, позволяющих повысить извлечение серебра из сырья за счет его выделения из цинковых кеков флотацией; исследование последующих процессов переработки флотоконцентрата на самом цинковом производстве по безотходной технологии совместно со свинцовыми кеками текущего производства для повышения комплексности использования сырья и предотвращения накапливания свинцовых кеков как экологически опасного промпродукта; получение более ценной и качественной товарной продукции в виде золото-серебряного сплава, марочного свинца, медного штейна; доизвлечение цинка и его возврат в основное производство.

Для решения поставленной цели разработана безотходная технология извлечения серебра и других ценных металлов в товарную продукцию: серебра и свинца в металл, меди в штейн, цинка в раствор и цинковистые

шлаки, возвращаемые в основное производство, с утилизацией сернистых газов в сернокислотном производстве.

Технология позволяет:

- снизить нагрузку на вельц-печи на объем отфлотированного продукта и отмытого при флотации сульфата цинка, в два раза снизить содержание цинка в клинкере;

- снизить выбросы в атмосферу серы с газами вельц-печей, стабилизировать процесс вельцевания и утилизировать после обжига флотоконцентрата и плавки огарка, сернистые газы в сернокислотном производстве;

- извлечь до 70 % серебра во флотоконцентрат, полученный флотацией из цинкового кека, сохранив медистый клинкер в качестве товарной продукции, увеличить извлечение серебра из сырья в сплав Доре не ниже чем на 15 %;

- получить прямое извлечение серебра и свинца из флотоконцентрата и свинцового кека в черновой свинец при их совместной электроплавке не менее 95 % и 93 % соответственно;

- вовлечь в переработку на цинковом заводе труднореализуемый для переработки промпродукт - свинцовый кек, получаемый при выщелачивании вельц-окси, решив таким образом экологическую проблему его хранения;

- получить марочный свинец и золото-серебряный сплав (сплав Доре);

- повысить извлечение меди и цинка на заводе за счет их извлечения из свинцового кека и увеличенному переходу водорастворимого цинка в раствор при флотации возвратить цинк в основное производство в виде очищенного от хлора сернокислого раствора и шлака с высоким содержанием цинка (20-25 %), медь получить в виде товарного штейна;

- переплавлять остатки от высокотемпературного выщелачивания огарка флотоконцентрата на свинцовый коллектор, которым могут служить отработавшие свой срок свинцовые аноды электролиза цинка, извлечение серебра при этом в черновой металл достигает 98 %;

- удалить избыточный углерод и серу из свинцового кека прокалкой при 700-750°C, с необходимой подачей кислорода (воздуха) на прокалку, исходя из стехиометрии суммарной реакции сульфата свинца с углеродом и сульфата свинца с его сульфидом, а также реакции окисления сульфата цинка кислородом, что оптимизирует процесс электроплавки [30-33].

Дефицит индия определяет актуальность поиска дополнительных источников сырья для его производства. Анализ распределения индия по промпродуктам производства цветных металлов на предприятиях ООО «УГМК- холдинг» выявил его концентрирование до 1,5 кг/т в пылях свинцового производства ОАО «Электроцинк» [7].

При серноокислотном выщелачивании пылей (Ж:Т=3,  $t=90-95$  °C,  $[H_2SO_4]_{\text{ост}}=40-45$  г/дм<sup>3</sup>,  $t=2$  часа) извлекали в раствор, %: 87-95 In, 85-87 Zn, 70-75 Cd. Полученные растворы пригодны для извлечения из них индия, цинка и кадмия в отдельные концентраты.

Предварительная отмывка пылей от хлорид-иона и последующее серноокислотное выщелачивание обеспечивает отмывку более 90 % хлорид-иона, до 85 % цинка и значительного количества примесей и получение более чистых индийсодержащих растворов.

Концентрации индия в растворах возрастает с 0,3-0,4 до 1,0-2,0 г/дм<sup>3</sup> за 3-4 стадии рециклинга. При большем их числе, без ухудшения извлечения индия, заметно возрастает содержание примесей в растворах, что осложнит их дальнейшую очистку.

Взаимодействие сульфида индия в кислой среде с арсенат-ионом протекает в диффузионной области и лимитируется диффузией реагентов и продуктов реакции через пограничный газовый слой из пузырьков сероводорода. Порядок реакции растворения (323 К) сульфида индия и осаждения мышьяка по кислоте близок к первому. Значения экспериментальных энергий активации ( $[H_2SO_4]=0,5$  моль) процессов растворения сульфида индия и осаждения мышьяка составили, соответственно 14,6 и 9,5 КДж/моль [34-40].

Индий может извлекаться из растворов органическими экстрагентами различного типа - анионнообменными (амины, четвертичные аммониевые основания), катионнообменными (органические кислоты), нейтральными (спирты, эфиры, кетоны). Но большинство предложенных методов применимы в основном для аналитических целей [7]. Для экстракции индия из сернокислых растворов пригодны катионообменные экстрагенты. Первоначально для этой цели были предложены смеси алкилфосфорных кислот. В настоящее время используют индивидуальный экстрагент - ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Экстракцию индия проводят 20-30 %-ным раствором Д2ЭГФК в керосине. Сопутствующие индию металлы (цинк, кадмий, медь, марганец, мышьяк, двухвалентное железо и др.) имеют низкие коэффициенты распределения только при высокой кислотности [41]. Совместно с индием экстрагируются олово, трёхвалентное железо, сурьма и мышьяк. Реэкстракцию индия проводят солянокислым раствором с последующим выделением индия цементацией. Недостатком экстракционной технологии, несмотря на высокую эффективность и селективность процесса, является неполное разделение эмульсий экстрагента и загрязнение технологических растворов экстрагентом [28-29]. Перспективным методом выделения индия является также ионный обмен [30], но экономически считается целесообразным использовать этот процесс для относительно концентрированных (более 1 г/дм<sup>3</sup> In) технологических растворов. Индиевые концентраты подвергаются растворению в растворах соляной или серной кислот с последующим электролизом и получением черного металла. Электролиз водных растворов обычно сопровождается большими объёмами перерабатываемых растворов, низким выходом по току, повышенным расходом электроэнергии.

Необходимо отметить, что любая из известных технологических схем получения металлического индия базируется на определенном составе перерабатываемого исходного сырья [42-48] и в литературе отсутствует

полноценное описание рассматриваемых технологических схем и процессов в привязке к переработке конкретного индийсодержащего сырья [42-51].

До недавнего времени на Челябинском цинковом заводе была внедрена триполифосфатная схема извлечения индия [31]. Схема включала операции осаждения индия триполифосфатом натрия с получением концентратов, последующим их растворением с получением концентрированных растворов и дальнейшим амальгамным извлечением и химической очистки металла. Эта технологическая схема получения индия имела ряд существенных недостатков. Основными из них были многопередельность и как результат этого большое количество задействованных в технологии единиц оборудования и, следовательно, высокие трудозатраты на его обслуживание. Наличие в процессе в постоянном обороте более двух тонн металлической ртути требовало особых мер безопасности.

Были также проведены промышленные испытания замены триполифосфатной схемы извлечения индия на сорбционную. В качестве сорбентов использовали фосфорнокислые катиониты КФП-2 и КФ-3. Процессы сорбции и десорбции осуществляли в пульсационных колоннах. Десорбция проводилась 4-5н. раствором соляной кислоты. При содержании 0,8-1,2 г/л индия в исходном растворе его содержание в элюатах достигало 15-25 г/л. В процессе испытаний выявились следующие недостатки: после нескольких циклов сорбции и десорбции резко падала обменная ёмкость катионита в связи с тем, что наряду с индием шла частичная сорбция Fe (III), As, Sb, Zn, а десорбция их значительно ниже; недостаточная механическая прочность гранул катионита и, следовательно, недолговечность его службы при сравнительно высокой цене; не решена была проблема утилизации солянокислых стоков после извлечения индия из элюатов.

Важным фактором при получении индия является состав индийсодержащих продуктов (цинковых кеков, вельц-оксидов), поступающих на переработку, который в существенной мере зависит от состава исходных цинковых концентратов, который непостоянен, а также от

условий их переработки (обжига), которые также не являются постоянными. Индийсодержащее сырьё ЧЦЗ обладает существенными отличиями от известных полупродуктов цинковых производств и поэтому требует разработки соответствующей технологии переработки.

Основная часть потребителей индия, как указывалось выше, использует наукоемкие технологии и требует индий высокой чистоты в компактном и порошкообразном видах, что должно учитываться при переработке полупродуктов.

### **1.3. Основные понятия и термины, классификация процесса ионной флотации**

Процесс во многих областях химии и металлургии связан с использованием новых эффективных процессов разделения компонентов растворов. Несомненный интерес представляет флотация ионов и молекул – перспективный метод извлечения веществ из растворов. Достижения последних лет, связанные с извлечением поверхностно-инактивных ионов, значительно расширили возможности данного метода [52-53].

Процесс флотации основан на том, что частицы водных дисперсий, имеющие достаточно гидрофобную поверхность, способны прилипать к пузырькам газа. При взаимном перемещении пузырьков и дисперсии подобные частицы концентрируются на поверхности пузырьков, а частицы, не обладающие указанной способностью, остаются в объеме дисперсии. Отделяя тем или иным способом пузырьки, можно добиться разделения частиц на основе различий в их способности концентрироваться на поверхности пузырьков.

Необходимые для разделения частиц различия могут быть искусственно созданы или увеличены с помощью специальных реагентов: собирателей (коллекторов) и регуляторов (модификаторов), действующих с определенной степенью селективности. Устойчивость пузырьков,

необходимая для ведения процесса флотации, обеспечивается реагентами-пенообразователями.

Собиратели создают или увеличивают способность частиц концентрироваться на поверхности пузырьков. В большинстве случаев это органические соединения полярно-аполярного строения, которые закрепляются на поверхности частиц и увеличивают ее гидрофобность. Полярная группа подобных собирателей взаимодействует с поверхностью частиц и вызывает закрепление реагента, аполярная же группа является гидрофобизатором и включает обычно один или несколько углеводородных радикалов.

Регуляторы (разнообразные по составу вещества) способствуют (активаторы) или препятствуют (депрессоры) действию собирателя.

Пенообразователи являются поверхностно-активными веществами, которые адсорбируются на поверхности пузырьков, уменьшают их размер и скорость всплывания, увеличивают устойчивость пены.

Собиратели, имеющие достаточно длинный углеводородный радикал, обычно обладают высокой поверхностной активностью и пенообразующими свойствами. Поскольку одно и то же вещество может одновременно выполнять несколько функций или же менять их в зависимости от условий, правильнее говорить о собирательном, пенообразующем и регулирующем действии.

Таковы кратко основы ряда родственных процессов разделения: пенной флотации, пенной сепарации и др. среди них в настоящее время широко применяется только пенная флотация. В этом процессе в водную дисперсию вводится пузырьки газа. Флотоактивные частицы прилипают к поверхности пузырьков и выносятся ими в слой пены, которая образуется благодаря присутствию пенообразователя. Пена удаляется из аппарата пеносъемниками или самопроизвольно переливается через порог.

Возникновение и развитие флотации связано главным образом с обогащением полезных ископаемых. Крупность минеральных частиц,

успешно обогащаемых этим методом, обычно находится в пределах от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Между тем сравнительно мало известно, что принципы флотации могут быть распространены на разделение частиц, имеющих ионно-молекулярную дисперсность. Действительно определенные компоненты истинных водных растворов, называемые поверхностно-активными, способны концентрироваться на поверхности пузырьков газа, тогда как концентрация поверхностно-инактивных компонентов у поверхности пузырьков ниже соответствующей концентрации в объеме раствора (рис. 1.4, а, б). Отделяя тем или иным способом пузырьки, можно добиться разделения компонентов раствора на основе различий в их способности концентрироваться на поверхности пузырьков. При этом, опять-таки, необходимые для разделения различия могут быть искусственно созданы или увеличены с помощью реагентов-собирателей и регуляторов.

Так как флотация ионов и молекул является новым методом и терминология пока не установилась, важное значение приобретают вопросы разработки единой терминологии, четкого определения основных понятий и классификации процессов.

Условиями использовать термин коллигенд для обозначения извлекаемого иона или молекулы и термин сублат – для обозначения химически индивидуального вещества, в составе которого коллигенд концентрируется на поверхности пузырьков. Термины коллигенд (анг. colligend от лат. colligere - собирать) и сублат (англ. sublate sublatum - поднятый) ввел Себба [59] применительно к процессу ионной флотации. Здесь эти термины употребляются в более широком смысле [60].

Типичный собиратель для флотации ионов и молекул является высоко поверхностно-активным полярно-аполярным веществом. Своей полярной группой собиратель электростатически притягивает коллигенд к поверхности пузырьков или же образует с ним координационное или любое другое поверхностно-активное соединения. Сублат, который возникает в результате

взаимодействия собирателя и коллигенда, представляет собой ионно-молекулярный аналог минеральной частицы, покрытой собирателем (рис. 1.4, в, г).

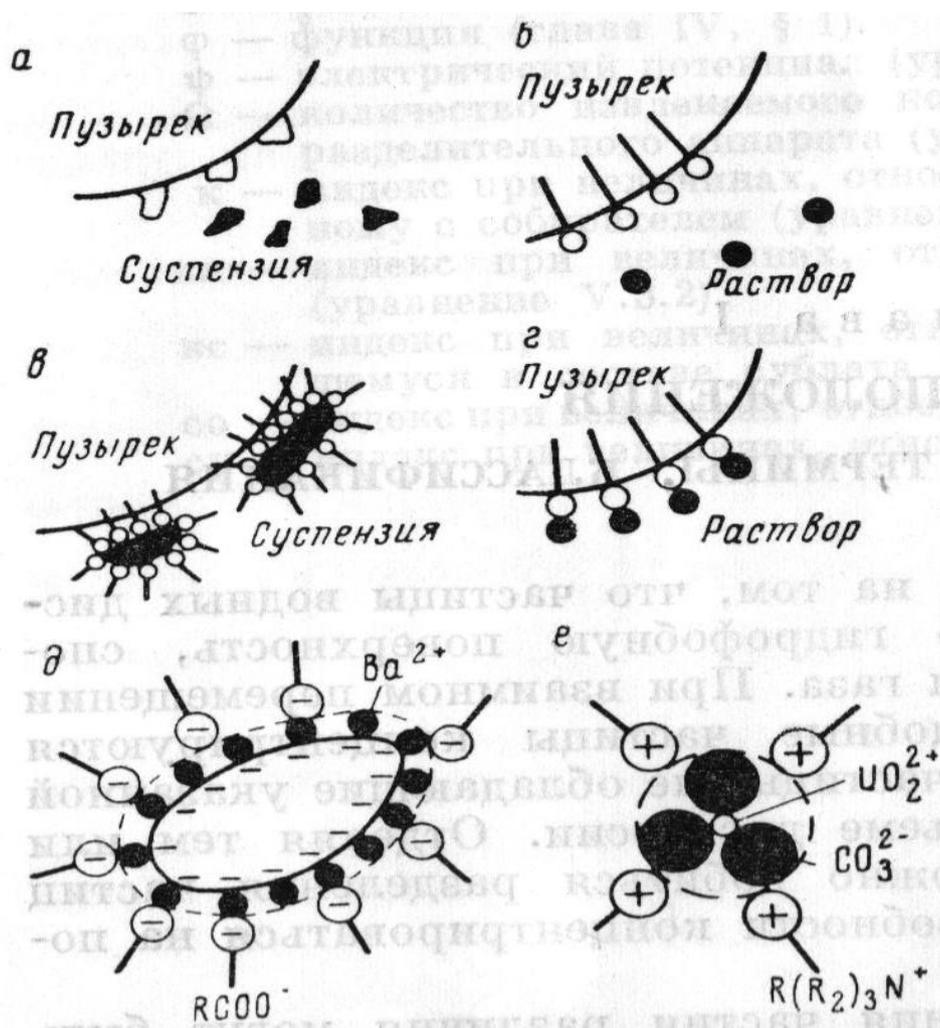


Рис. 1.4. Схемы иллюстрирующие сходство флотации ионов и молекул с флотацией минералов: а - флотоактивные минеральные частицы концентрируются на поверхности пузырька, а флотнопассивные остаются в объеме суспензии; б – поверхностно-активные компоненты раствора концентрируются на поверхности пузырька, а поверхностно-инактивные остаются в объеме раствора; в – на поверхности пузырька концентрируются минеральные частицы, покрытые собирателем; г - на поверхности пузырька концентрируются сублат, состоящий из коллигенда и собирателя; д – ионы  $\text{Ca}^{2+}$  связывают анионы жирнокислотного собирателя с поверхностью кварцевых частиц; е – ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  является связующим звеном между ионом  $\text{UO}_2^{2+}$  и катионами четырехзамещенного алкиламмониевого собирателя.

Действие реагентов-регуляторов при флотации ионов и молекул можно проиллюстрировать следующим примером. Если уран присутствует в растворе в виде катиона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , то он не флотируется катионным собирателем типа бромид цетилтриметиламмоний  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Br}^-$ . Однако если ион  $\text{UO}_2^{2+}$  с помощью карбоната натрия перевести в уранилтрикарбонатный анион  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , последний можно извлечь там же собирателем в составе сублата  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . В сущности, карбонатные анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  играют здесь роль активаторов, как и катионы поливалентных металлов при флотации кварца жирно-кислотным собирателем. В обоих случаях активатор является связующим звеном между извлекаемой частицей и гидрофобизирующим ионом собирателя (рис. 1.4, д, е).

Как будет показано ниже, аналогии между ионной и минеральной флотацией можно значительно расширить, хотя имеются и некоторые различия.

Функция пенообразователя при флотации ионов и молекул обычно выполняет собиратель или сублат, которые являются высоко поверхностно-активными веществами. Однако в случае необходимости применяются реагенты-пенообразователи.

Флотация ионов и молекул лежит в основе четырех родственных процессов (рис. 1.5). Во всех этих процессах газ барботируется через слой раствора; всплывающие пузырьки адсорбируют сублат и транспортируют его к поверхности раствора. Различие между указанными процессами заключается главным образом в способе отделения сублата, сконцентрированного на поверхности пузырьков.

В пенной сепарации (англ. foam separation) (рис. 1.5, а) всплывшие пузырьки образуют сравнительно устойчивую пену, в которой и аккумулируется сублат. Пена обычно самопроизвольно выливается из аппарата и после разрушения образует верхний (обогащенный или пенный) продукт.

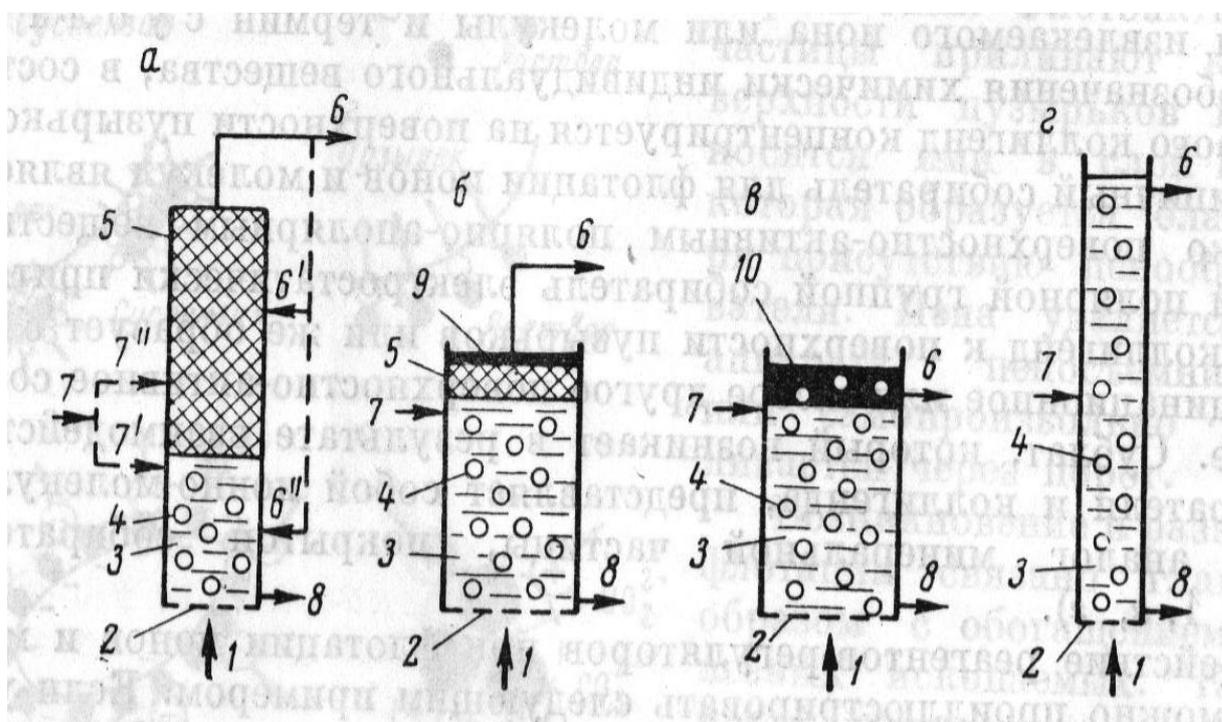


Рис. 1.5. Схемы пенной сепарации (а), ионной (пеночной) флотации (б), флотоэкстракции (в) и пузырькового фракционирования (г):

1 – газ; 2 – диспергатор газа; 3 – водный раствор; 4 – всплывающие пузырьки; 5 – слой пены; 6 – верхний продукт; 6' и 6'' – верхний продукт, соответственно возвращаемый на орошение пены и возвращаемый под пену; 7 – исходный раствор (питание, исходный продукт); 7' и 7'' - исходный раствор, подаваемый соответственно ниже и выше уровня пены; 8 – нижний продукт (остаточный, отработанный или обедненный раствор); 9 - пенка; 10- органическая жидкость.

Возможны как порционный, так и непрерывный процессы. В последнем случае исходный раствор подается ниже уровня пены – или же выше его (на пену).

Эффективность пенной сепарации может быть повышена благодаря дефлегмации пены (этот термин ввел Абриба) [59]. При внешней дефлегмации верхний продукт частично или полностью возвращается на орошение пены. При внутренней дефлегмации образование стекающей флегмы происходит в результате коалесценции пузырьков в пене, находящейся внутри разделительного аппарата.

Иногда в порционный пенной сепарации верхний продукт полностью (или за исключение части, направляемой на орошение пены) возвращается в водный раствор, находящийся под пеной. Этот искусственный прием, бессмысленный с точки зрения разделения, используется в исследованиях, чтобы получить стационарное состояние в порционном процессе [54].

Очень близка к пеной сепарации ионная флотация (англ. ion flotation) (рис. 1.5, б). Для нее характерно образование небольшого слоя неустойчивой пены, разрушающейся в разделительном аппарате, давая пенку (англ. Термин - scum) плохо растворимый гидрофобный продукт, в который и концентрируется коллигенд. Пенка удаляется из аппарата каким-либо механическим способом.

Ионная флотация была разработана применительно к извлечению ионов с помощью поверхностно-активных ионов противоположенного знака. Это, собственно, и определило ее название. Однако аналогичный процесс возможен и в других случаях. Так как характерной особенностью данного процесса является образование пенки, авторы [54] предложили термин «пеночная флотация».

Необходимо отметить, что многие реальные процессы по характеру являются промежуточными между пенной сепарацией и пеночной флотацией.

В отличие от пенной сепарации и пеночной флотации во флотоэкстракции (соответствующий англ. термин solvent sublation, англ. sublation от лат. Sublatio - подъем) (рис. 1.5, в) сублат, адсорбированный пузырьками и вынесенный ими к поверхности водного раствора, аккумулируется в тонком (5-10 мм) слое не смешивающейся с водой органической жидкости.

В пузырьковом фракционировании (англ. bubble fractionation) (рис. 1.5, г) всплывшие пузырьки разрушаются на поверхности водного раствора, возвращая адсорбированный ими сублат. Таким образом, пузырьки транспортируют коллигенд из нижней в верхнюю часть аппарата. С другой стороны, диффузия и перемешивание жидкости, вызванной движением

пузырьков, стремятся равномерно распределить коллигенд по всему аппарату. В результате возникает вертикальный градиент концентрации коллигенда. Раздельный отбор верхнего (обогащенного) и нижнего (обедненного) растворов (продуктов) позволяет использовать этот градиент для разделения.

Следует отметить, что флотация ионов и молекул (гомогенная система) близка к известному процессу флотации гидрофобных осадков (гетерогенная система). Действительно, если произведение растворимости сублата, возникающего в результате взаимодействия собирателя и коллигенда, оказывается превышенным, то после введения собирателя образуется осадок сублата, который обычно гидрофобен и может быть сфлотирован.

В свою очередь, флотацию гидрофобных осадков, где осадитель является одновременно и гидрофобизатором, можно рассматривать как частный случай флотации осадков вообще. В этом последнем процессе коллигенд предварительно осаждается, например, в виде гидроокиси, и затем образовавшийся осадок флотируется с применением подходящего собирателя.

Хотя возможность флотационного извлечения осадков не вызывала сомнений и ранее, только в последнее время, в частности благодаря работам по ионной флотации, стало ясным, что флотация осадков является эффективным методом выделения веществ из их разбавленных растворов.

Еще один вариант флотационного процесса, который используется для разделения компонентов растворов – флотация с носителем. Процесс заключается в предварительной сорбции коллигенда частицами носителя (ионообменные смолы, активированный уголь и т.п.) с последующей флотацией «нагруженных» частиц. Носителем может служить также образуемый в раствор осадок, сорбирующий или соосаждающий коллигенд.

В реальном процессе одновременно может протекать и флотация ионов или молекул, и флотация осадков, и флотация с носителем. Удельный вес того или иного механизма зависит от конкретных условий. Поэтому

классификация процессов, рассмотренную применительно к гомогенным системам, можно распространить и на гетерогенные (табл. 1.1).

Так как в основе всех рассмотренных выше процессов лежит адсорбция (или адгезия) частиц различной дисперсности на поверхности пузырьков газа, Лемлих [61] предложил для всей группы общее название «adsubble methods» (adsubble – сокр. англ. adsorptive bubble) – адсорбционно-пузырьковые методы.

Часто обсуждается вопрос о сходстве и различиях между флотацией ионов или молекул и флотацией частиц суспензионной крупности [54, 60]. Выше указывалось, что в обоих случаях происходит разделение компонентов

Таблица 1.1.

Классификация процессов флотационного разделения компонентов растворов (для сравнения приведена классификация процессов флотации минералов)

Признак в основе классификации, процесс			Фаза или слой, в котором аккумулируются флотируемые частицы			
			пенный слой	пенка	органическая жидкость	водная фаза
			пенная сепарация	пеночная флотация	флото-экстракция	пузырьковое фракционирование
Частицы в составе которых извлекаемый компонент концентрируется на поверхности пузырьков	Ионы и молекулы	Флотация ионов и молекул	+	+	+	+
	Частицы осадка извлекаемого компонента	Флотация осадков	+	+	+	+
	Частицы «носителя»	Флотация с носителем	+	+	+	+
Процессы флотации минералов			Колонная флотация	Обычная флотация	+	+

Примечание. Знаком + отмечены процессы, которые уже реализованы.

жидких дисперсных систем, основанное на различной способности разделяемых компонентов концентрироваться на поверхности пузырьков газа. Основное различие заключается в степени дисперсности извлекаемых частиц. Имея в виду частицы суспензионной крупности, мы говорим о гидрофобности и адгезии к пузырькам, а в случае ионов и молекул – о поверхностной активности и адсорбции. Однако, как справедливо отметил Донён [62], в обоих случаях определяющим является сродство к воде. Граница между флотацией ионов или молекул и флотацией частиц суспензионной крупности весьма условна, так как существует обширная переходная область – флотация макроионов и макромолекул, а также частиц коллоидных и микродисперсных размеров.

Нет сомнений в том, что информация, полученная при изучении флотации ионов и молекул, окажется ценной с точки зрения общей теории флотации. С другой стороны, прогресс в первой из этих областей может быть значительно ускорен благодаря использованию идей и представлений, накопленных во второй.

Весьма плодотворными представляются также аналогии между флотацией ионов и молекул и такими процессами, как ионный обмен [54], жидкостная экстракция, ректификация и т.д. так, например, известны работы, в которых пенная сепарация анализируется с точки зрения основных концепций массопередачи [54, 59].

## 5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Охрана здоровья трудящихся, обеспечение безопасности условий труда, ликвидация профессиональных заболеваний и производственного травматизма составляют одну из главных забот человеческого общества. Обращается внимание на необходимость широкого применения прогрессивных форм научной организации труда, сведения к минимуму ручного, малоквалифицированного труда, создания обстановки, исключая профессиональные заболевания и производственный травматизм.

На рабочем месте должны быть предусмотрены меры защиты от возможного воздействия опасных и вредных факторов производства. Уровни этих факторов не должны превышать предельных значений, предусмотренных правовыми, техническими и санитарно-гигиеническими нормами.

В окружающем нас Мире возникли новые условия взаимодействия живой и неживой материи: взаимодействия человека с техносферой, взаимодействие техносферы с биосферой (природой) и др. Сейчас правомерно говорить о возникновении новой области знаний – «Экологии техносферы», где главными «действующими» является человек и созданная им техносфера.

В новых техносферных условиях все чаще биологическое взаимодействие стало замещаться процессами физического и химического взаимодействия, причем уровни физических и химических факторов воздействия в XX веке непрерывно нарастали, часто оказывая негативное влияние на человека и природу. В обществе возникла потребность в защите природы («Охрана природы») и человека («Безопасность жизнедеятельности») от негативного влияния техносферы.

Первопричиной многих негативных процессов в природе и обществе явилась антропогенная деятельность, не сумевшая создать техносферу

необходимого качества как по отношению к человеку, так и по отношению к природе. В настоящее время, чтобы решить возникающие проблемы, человек должен совершенствовать техносферу, снизив её негативное влияние на человека и природу до допустимых уровней. Достижение этих целей взаимосвязано. Решая задачи обеспечения безопасности человека в техносфере, одновременно решаются задачи охраны природы от губительного влияния техносферы.

Основная цель безопасности жизнедеятельности как науки - защита человека в техносфере от негативных воздействий антропогенного и естественного происхождения и достижение комфортных условий жизнедеятельности.

Средством достижения этой цели является реализация обществом знаний и умений, направленных на уменьшение в техносфере физических, химических, биологических и иных негативных воздействий до допустимых значений. Это и определяет совокупность знаний, входящих в науку о безопасности жизнедеятельности, а также место БЖД в общей области знаний - экологии техносферы.

В жизненном цикле человек и окружающая его среда обитания образуют постоянно действующую систему «человек-среда обитания».

**Правила работы с вредными веществами.** Работы с чрезвычайно и высокоопасными веществами рекомендуется проводить в специально оборудованных шкафах, имеющих отверстия для рук с вмонтированными резиновыми перчатками. Воздух, удаляемый местными отсосами, перед выбросом в атмосферу подлежит очистке. Вентиляция должна работать круглосуточно.

Нагревать вещества следует в круглодонных колбах на водяных, масляных или песочных банях, применение открытого огня запрещается.

Остатки растворов чрезвычайно опасных веществ, необходимых для текущей работы, следует ежедневно по окончании рабочего дня сдавать ответственному лицу.

ПДК вредных химических веществ:

- 2,0 мг/м<sup>3</sup> - азотная кислота;
- 1,0 мг/м<sup>3</sup> – серная кислота;
- 200,0 мг/м<sup>3</sup> – ацетилен;
- 20,0 мг/м<sup>3</sup> – аммиак;
- 5,0 мг/м<sup>3</sup> – соляная кислота;
- 0,3 мг/м<sup>3</sup> – синильная кислота;
- 20,0 мг/м<sup>3</sup> – окись углерода.

### **Общие требования безопасности.**

К самостоятельной работе допускаются лица:

- не моложе 18 лет;
- прошедшие медицинский осмотр;
- прошедшие вводный инструктаж, а также инструктаж по технике безопасности непосредственно на рабочем месте;
- имеющие квалификационную группу

В процессе своей работы работник обязан проходить:

1. Повторный инструктаж по безопасности труда не реже одного раза в три месяца;
2. Внеплановый инструктаж по безопасности труда в случаях:
  - изменений, дополнений или замены инструкций или правил по безопасности труда;
  - изменений технологического процесса, замены или модернизации оборудования, приспособлений и инструмента, исходного сырья, материалов и других изменений, влияющих на безопасность труда;
  - нарушение инструкций, правил, а также применения неправильных приёмов и методов работы, которые привели или могли привести к несчастному случаю, аварии, взрыву или пожару, а также по требованию лиц надзора;
  - длительного перерыва в работе, превышающего 30 календарных дней.

3. Текущий инструктаж по безопасности труда перед началом смены или производства работ повышенной опасности.

Должен знать и соблюдать правила внутреннего трудового распорядка, требования инструкций по эксплуатации оборудования, ведению технологического процесса и пожарной безопасности. Курение допускается только специально отведённых и оборудованных местах.

В процессе работы на работающего могут воздействовать опасные и вредные факторы:

- подвижные части производственного оборудования движущиеся машины и механизмы.;

- повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны;

- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкания которой может произойти через тело человека;

- острые кромки заусенцы, и шероховатость на поверхностях инструмента и оборудования;

- расположения рабочего места на значительной высоте относительно поверхности земли;

- химические вещества токсического, раздражающего сенсibiliзирующего характера воздействия на организм человека путём проникания через органы дыхания, через кожные покровы и слизистой оболочки.

Каждый работающий на производственном участке обязан чётко знать и строго выполнять установленные правила пожарной безопасности, не допускать действий, могущих привести к пожару, загоранию или взрыву. Не допускается загрязнения дорог, проездов, лестничных клеток, проходов и выходов из зданий, доступов к противопожарным оборудованием и средствам пожаротушения и связи. Использование пожарного оборудования и инвентаря для хозяйственных, производственных и других нужд не связанных с пожаротушением, запрещается. При обнаружении неисправности оборудования приспособлений, инструментов, угрожающей

безопасности людей или препятствующей нормальной работе, необходимо принять меры к устранению не исправности. Каждый работающий должен быть проинструктирован, обучен и обязан уметь оказывать первую помощь пострадавшим при несчастных случаях, профессиональных отравлениях и поражениях электрическим током.

**Утилизация и обезвреживание промышленных стоков.** На предприятиях цветной металлургии осуществляются мероприятия по охране водных источников от загрязнения и рациональному использованию водных ресурсов.

Сокращается потребление свежей воды, объем оборотного и повторно-последовательного водопользования возрастает, водооборот в целом по отрасли достиг 80,7 %, сброс сточных вод в поверхностные водоемы уменьшился.

В настоящее время более 150 предприятий цветной металлургии используют свои сточные воды в оборотном водоснабжении, из них 110 полностью или почти полностью прекратили сброс сточных вод в водоемы, перейдя на замкнутые схемы водопользования.

Предприятия цветной металлургии является крупными потребителями свежей воды для приготовления пульп и растворов, охлаждения пирометаллургических агрегатов и химической аппаратуры, очистки газов и промывки различных осадков, получения пара и других целей. При этом большая часть воды загрязняется вредными веществами: металлами и их соединениями, хлором, фтором и другими примесями и сбрасывается обратно в водоемы в очищенном или неочищенном виде. Со сбросными водами теряется много ценных компонентов (Zn, Cd, Cu, Mo, W, Re и др.).

В последние 10-15 лет потребление воды резко возросло. Это объясняется ростом производства цветных металлов и вовлечением в переработку больших количеств руды с относительно низким содержанием металлов. На сооружение водоохраных объектов расходуются большие капитальные вложения, которые из года в год увеличивается. Между тем

эффективность работы очистных сооружений еще недостаточна и не соответствует в ряде случаев санитарным нормам.

Проблема охраны водных источников имеет два аспекта. Первый из них заключается в максимальном снижении расхода воды на производственные нужды в связи с недостатком пресной воды. Второй относится к полному обезвреживанию промышленных стоков, сбрасываемых в водные источники. В обоих случаях необходимо осуществлять очистку вод от загрязнений до требуемых кондиций, но в первом случае это касается оборотной воды, а во втором – стоков, поступающих в водоемы. Поскольку любая технология очистки сточных вод предусматривает, прежде всего, извлечение из них ценных компонентов, проблема охраны водных источников связана с проблемой комплексного использования сырья.

В связи с этим, основные направления совершенствования технологии очистки промышленных стоков заключается в следующем:

1. Разработка технологических процессов производства цветных металлов с применением минимального расхода пресной воды и токсичных реагентов (цианиды, фенолы, соли тяжелых и редких металлов).

2. Внедрение новых более эффективных методов очистки сбрасываемых в водоемы сточных вод, позволяющих достичь при этом санитарных кондиций (а в ряде случаев требований, предъявляемых к рыбохозяйственным водоемам).

3. Использование хвостохранилищ и шламонакопителей для кондиционирования оборотных вод, возвращаемых в производственный цикл.

4. Применение локальных способов очистки наиболее загрязненных стоков в местах их образования.

5. Внедрение внутрициклового и внутрипроизводственного оборота, исключающего необходимость направления в хвостохранилища или на очистные сооружения больших количеств сточных вод.

6. Использование стоков с различной седой для взаимной нейтрализации и очистки (кислые с щелочными и т.п.).

Рудничные сточные воды образуются грунтовыми и подпочвенными водами, выкачиваемыми на поверхность при добыче руд, а в некоторых случаях в результате размыва и гидротранспортировки горной массы. Основными загрязнителями в этих водах являются грубо- и тонкодисперсные взвешенные вещества и ионы металлов. От характера природных грунтовых вод зависит их солевой состав. Концентрация ионов определяется величиной рН. Рудничные воды бывают кислые и нейтральные. Последние могут быть малозасолёнными (до 1 г/дм<sup>3</sup>), средnezасолёнными (до 2 г/дм<sup>3</sup>) и сильнозасолёнными (до 10 г/дм<sup>3</sup> и выше). Большинство рудничных вод имеет микробные загрязнения.

Предложена унифицированная технология очистки рудничных вод, включающая:

1. Коагуляцию взвесей при помощи различных коагулянтов (СаО, FeSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и др.) и флокулянта (полиакриламида) с последующим отстаиванием.

2. Хлорирование осветленной жидкой фазы при наличии в ней микроорганизмов.

3. Осаждение и соосаждение находящихся в водах фтора, мхьяка, нефтепродуктов и других токсичных примесей посредством различных реагентов (известь, сульфат железа, суперфосфат и др.).

Для извлечения ценных компонентов (кроме меди) их обычно переводят в осадок. Одним из направлений использования осадков является их подшихтовка к рудному скрью на металлургических заводах. Однако осадков с высоким содержанием металлов получается очень мало, а переработка других осадков, как правило, является нерентабельной.

Одним из наиболее простых способов использования рудничных вод является применение их в процессе обогащения совместно с оборотной водой.

В настоящее время разработаны оригинальные способы, сочетающие очистку и утилизацию промышленных стоков. Это ионная и электролитическая флотация, адгезионная сепарация. Используя указанные методы, можно извлекать малые количества растворенных и тонкодиспергированных веществ из больших объемов жидкости. Освоение процессов извлечения металлов из производственных растворов и сточных вод позволяет решить не только проблему комплексного использования сырья, но и проблему охраны водного бассейна.

С развитием промышленности все острее встает вопрос утилизации или нейтрализации промышленных отходов. Предприятия вносят свой заметный «вклад» в усугубление экологической обстановки в мире. На некоторых предприятиях горно-металлургического профиля, построенных в развивающихся странах кислотосодержащие стоки сбрасываются прямо в реку, где происходит естественное снижение концентрации кислоты ниже ПДК, однако такой метод, естественно, не может быть признан правильным. Активизация борьбы «зеленых» и увеличение штрафов за выброс вредных веществ со стороны государства, заставляет предприятия решать проблемы обезвреживания промышленных стоков.

В процессе обжига в больших количествах выделяется сернистый газ, ПДК –  $10\text{мг/м}^3 \text{SO}_2$ . Вдыхание сернистого газа вредно для здоровья человека. Во избежание выделения  $\text{SO}_2$  в атмосферу цеха необходимо, чтобы в обжиговых печах поддерживалось небольшое разряжение.

В процессе обжига часть  $\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_3$ , последний, соединяясь с водой, образует пары  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Серная кислота конденсируется и задерживается в газоходах и пылеулавливающих аппаратах, поэтому очистку газоходов следует производить в шерстяной спецодежде, резиновых сапогах и перчатках.

При обслуживании печей обжига рабочие должны работать в синих очках, брезентовых рукавицах. При выщелачивании работают с горячими растворами соды, поэтому перед работой необходимо проверить

исправность, надёжность и герметичность всех частей аппаратуры. Трубопроводы в местах соединений должны быть плотно затянуты и иметь эластичные прокладки. Работать с крепкими растворами (содовыми) разрешается только в резиновом фартуке, сапогах и перчатках. Глаза должны быть защищены очками.

При работе с аммиачными растворами следует применять все меры предосторожности, чтобы не получить отравление или ожог, не увеличить концентрацию аммиака в атмосфере цеха. С этой целью все аппараты и сборники, в которых проводится работа с аммиачными растворами или хранение их должны иметь плотно закрывающиеся крышки и люки, хорошую вытяжку.

К защите от вредных веществ относятся противогазы и респираторы типа ФА – 3 и ФП – 3. По количеству вредных выделений и других факторов, влияющих на окружающую среду цех относится ко II классу и нуждается в санитарно – защитной зоне шириной 500 м. Так как преобладающим ветром является севера западной, то цех на территории завода расположен на крайней севера – западной площадке.

При конструировании оборудования и разработке технологических процессов разработаны технические условия для каждого вида оборудования.

Основными направлениями работ в области охраны воздуха и водных бассейнов в металлургическом производстве является:

- сокращение, выбросов твердых и газообразных веществ в атмосферу за счет улавливания и обезвреживания;
- прекращение сбросов сточных вод на поверхность земли и в водоемы, и переход на бессточный режим водопользования;
- организация наряду с обезвреживанием промышленных отходов, утилизации всех ценных компонентов, содержащихся в них.

В решении задач качественной защиты окружающей среды от вредных выбросов важное значение имеет внедрение в современную промышленность практику новых прогрессивных процессов.

## 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Некоторые необходимые установки для извлечения ценных компонентов из растворов цинкового производства методом ионной флотации на предприятие имеется. Поэтому капитальные затраты на промышленные здания, сооружения и некоторых оборудование не планируются.

При определении стоимости продукции оценка её производилась по действующему в настоящее время преysкуранту оптовых мировых цен.

Приводим расчёт капитальных затрат на монтаж оборудования и определяем расчёт годовых эксплуатационных расходов по данным практики (табл. 5.1).

Необходимые исходные данные для расчёта и результаты расчёта ожидаемого экономического эффекта приведены в табл. 5.2.

Годовая экономическая эффективность от внедрения передовой технологию и технологии производства определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = [(C_1 + E_n \cdot k_1) - (C_2 + E_n \cdot k_2)] \cdot Q = 8702 \$$$

где,  $C_1, C_2$  – себестоимость единицы продукции до и после внедрения мероприятий;

$k_1, k_2$  – удельные капитальные вложения до и после внедрения мероприятий

$E_n$  – нормативный отраслевой коэффициент эффективности капиталовложений (для металлургических предприятий 0,12);

$Q$  – объем выпуск продукции, после внедрения мероприятий.

Расчетный коэффициент экономической эффективности производства:

$$E_p = \frac{\mathcal{E}}{\Delta k} = 0,409$$

$$\Delta k = k_2 - k_1$$

где,  $\Delta k$  – единовременные затраты проведения мероприятий.

Если,  $E_p > E_n$  – проект эффективный;

$E_p \leq E_n$  - проект неэффективный.

Срок окупаемости  $T_{ок} = \frac{\Delta k}{\varepsilon} = 2,45$  год

Численность трудящихся по рассматриваемому цеху определялась исходя из принятых объёмов производства и утверждённых норм выработки с использованием данных на аналогичных производствах.

Годовые эксплуатационные расходы при расчёте себестоимости продукции определились из сметных затрат.

Срок окупаемости капитальных вложений за счёт прибыли от реализации товарной продукции по цеху составляет 2,45 года.

Экономический потенциал от внедрения научной работы с учётом неравномерности содержания металлов в руде и извлечения их в концентраты (поправочный коэффициент 0,75) составляет 6523,5 \$ США в год.

Таблица 5.1

Расчёт капитальных затрат на монтаж оборудования  
и годовых эксплуатационных расходов, на \$ США

№	Наименование	Количество единиц	Стоимость монтажа		Годовые эксплуатационные расходы	
			единицы	сумма	единицы	сумма
1.	Флотомашина для ионной флотации	1	200	200	1000	1000
2.	Приборы КИП и автоматики	1		150	500	500
3.	Прочее оборудование	1		125		250
	ИТОГО:			475		1750

Таблица 5.2

## Результаты ожидаемого экономического эффекта (условный)

№	Исходные данные	До внедрения	После внедрения
1.	Условный выпуск продукта, кг/год		100
2.	Цена за 1 кг индия, \$		575
3.	Годовая стоимость продукта, \$		287,5
4.	Стоимость 1 кг выпущенного продукта		28750
5.	Стоимость 1 м <sup>3</sup> раствора, \$	2,3	2,3
6.	Условный выпуск раствора, м <sup>3</sup> /год	7000	7000
7.	Затраты на внедрение: а) сумма затрат на оборудование и монтаж; б) эксплуатационные расходы, \$; в) затраты на НИР, \$; д) прочие затраты, \$ <b>ИТОГО:</b>		2225 223 1000 500 3948
8.	Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения технологии, \$		8702
9.	С учётом неравномерности содержания металлов в руде и извлечения их в концентраты вводим поправочный коэффициент 0,75. Ожидаемый годовой эффект составит:		6523,5

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. «Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса», Ташкент, 1997.
- 2.
3. Рудные месторождения Узбекистана. – Ташкент: ГИДРОИНГЕО, 2001. – 611 с.
4. Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. Извлечение цинка из рудного сырья. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 492 с.
5. Марченко Н.В. Metallургия тяжелых цветных металлов. Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
6. Митрофанов С.И. Селективная флотация. М.: Metallургиздат, 1958, С. 542-579.
7. Васильев Е.А. Комплексная переработка индий-свинцовосодержащих пылей. Дисс. кандидат технических наук. Екатеринбург. 2009. с. 163.
8. [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)
9. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Плеханова Н.А., Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф. Экстракция индия фосфорорганическими кислотами. Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.
10. Ивакин Д.А. Исследование и разработка усовершенствованной технологии вельцевания цинковых кеков, обеспечивающей повышение извлечения цинка, свинца, индия и серебра в возгоны. Дисс. кандидат технических наук. Челябинск. 2002.
11. Козлов П.А., Дорофеев В.М. и др. Опыт освоения вельцевания шлаков свинцовой плавки на Алмалыкском цинковом заводе. Цветная металлургия, 1978.-№ 12.-С. 43-46.
12. Козлов П.А., Сапрыгин А.Ф. Комплексная переработка цинксодержащих отходов различных отраслей промышленности. Цветные металлы. - 1990. - № 12. - С. 38-41.

13. Козлов П.А., Рахманов У.Р. и др. Вельцевание низкосортных карбонатных цинковых руд. Цветная металлургия, 1992.-№ 6. - С. 27-28.
14. Гейхман В.В., Козлов П.А. и др. Разработка усовершенствованной технологии экстракции индия из сернокислых растворов // Цветные металлы. 2000. № 5. С. 42-43.
15. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А. и др. Совершенствование технологии реэкстракции Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
16. Копейкин В.А. Индий в латеритном процессе // Геохимия. 1984. - №12. - С. 1896- 1900.
17. Наумов А.В. Обзор мирового рынка индия (экономика индия) // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. №4. С. 12-17.
18. Ухов С.А., Букин В.И., Смирнова А.Г. и др. Экстракция индия азотсодержащим паратретбутилфенолоформальдегидным олигомером и его смесью с октановой кислотой // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 22-27.
19. Казанбаев индия // // Цветные металлы. 2000. № 5. С. 44-45.
20. Казанбаев Л.А. Разработка усовершенствованной технологии переработки кеков цинкового производства с извлечением индия: Дис. канд. техн. наук -Челябинск, 2000. 116с.
21. Способ концентрирования индия из сульфатных цинковых растворов: Пат. 2181783 РФ / Казанбаев Л. А., Козлов И. А., Колесников А. В. и др. // Заявл. 21.09.2000; Опубл. 27.04.2002.
22. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. М.: Изд-во МИСиС, 2003. Т. 3.
23. Казанбаев Л.А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья: Дис. д-ра техн. наук. М., 2003. -300 с.

24. Гейхман В.В., Козлов П.А. и др. Разработка усовершенствованной технологии экстракции индия из сернокислых растворов // Цветные металлы. 2000. № 5. С. 42-43.
25. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А. и др. Совершенствование технологии реэкстракции Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
26. Копейкин В.А. Индий в латеритном процессе // Геохимия. 1984. - №12. - С. 1896- 1900.
27. Маргулис Е.В. Metallургия свинца и цинка. /М. Metallургия, 1985 г. с. 128
28. Козлов П.А., Огнева С.В. Переработка некондиционных пиритных концентратов методом хлоридовозгонки. В кн.: Малоотходные технологии переработки полиметаллического сырья. Сб. трудов ВНИИцветмета. - Усть-Каменогорск, 1989. - с.7-9.
29. Чинкин В.Б. Исследование и разработка усовершенствованной безотходной технологии переработки цинковых кеков, обеспечивающей комплексное использование сырья. Дисс. кандидат технических наук, Москва, 2003, 98.
30. Наумов А.В. Обзор мирового рынка индия (экономика индия) // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. №4. С. 12-17.
31. Ухов С.А., Букин В.И., Смирнова А.Г. и др. Экстракция индия азотсодержащим паратретбутилфенолоформальдегидным олигомером и его смесью с октановой кислотой // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 22-27.
32. Казанбаев Л.А. Разработка усовершенствованной технологии переработки кеков цинкового производства с извлечением индия: Дис. канд. техн. наук -Челябинск, 2000. 116с.
33. Способ концентрирования индия из сульфатных цинковых растворов: Пат. 2181783 РФ / Казанбаев Л. А., Козлов И. А., Колесников А. В. и др. // Заявл. 21.09.2000; Оpubл. 27.04.2002.

34. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. М.: Изд-во МИСиС, 2003. Т. 3.
35. Казанбаев Л.А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья: Дис. д-ра техн. наук. М., 2003. -300 с.
36. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А. и др. Цементационноеизвлечение индия из растворов // Цветные металлы. 2000. № 5. С. 45-46.
37. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л. Индий. Технологии получения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2004. 168 с.
38. Васильев Е.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С. Комплексная переработка индий-свинцосодержащих пылей // Цветные металлы. 2007. № 6. С. 47-49.
39. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет инжиниринг. 2003.
40. Травкин В.Ф., Кубасов В.Л., Миронов Е.В., Глубоков Ю.М. Выделение соединений мышьяка из технологических растворов предприятий цветной металлургии. //Цветная металлургия. 2001. №4. С. 20-24.
41. Казанбаев Л.А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья. Дисс. доктор технических наук. Челябинск. 2002. 300.
42. А.А. Хренников, П.В. Дубровин, Е.А. Васильев, А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко. Технология вывода мышьяка из металлургического цикла Медногорского медно-серного комбината. // Цветные металлы. 2008. №11. С. 71-73.
43. Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. // Под ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрО РАН. 2004. 240 с.

44. Хренников А.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С. Закономерности взаимодействия сульфида цинка с арсенат-ионом. в сернокислых растворах //Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. №3. С. 7-12.

45. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург. ГОУ УГТУ-УПИ. 2002.

46. Калашникова М.И. Исследование химизма, механизма и кинетики взаимодействия высокожелезистых медно-никелевых штейнов с серной кислотой и сульфатами цветных металлов // Цветные металлы. 2004. №12. С. 76-81.

47. Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Горелкина П.А. Модель контактного выделения металла в виде дендритного осадка из водного раствора // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. № 3 (15). Екатеринбург. - 2003. -С. 112-119.

48. Ленчев А., Каравастева М. Сульфатизирующий обжиг цинкового кека // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1982. - № 1. - С. 36-40.

49. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А., Ивакин Д.А., Колесников А.В. Поведение индия при вельцевании цинковых кеков // Цветные металлы. 2000. - № 5. - С. 37-39.

50. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В., Ивакин Д.А. Влияние оксида кальция и хлорсодержащих реагентов на извлечение индия при вельцевании цинковых кеков. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2002. -№ 3. - С. 7-10.

51. Травкин В.Ф., Кубасов В.Л., Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Голубков Ю.А., Плеханов Н.А. Экстракция индия изодододецилфосфетановой кислотой. // Цветная металлургия. 2001. - № 12. - С. 22-25.

52. Себба Ф. Ионная флотация. М. Металлургия, 1965, 172 с.

53. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов /С.И. Митрофанов, В.И. Мещанинова, А.В. Курочкина и др. М., Недра, 1984, 216 с.

54. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. М.: Недра, 1971. 136 с.
55. Davis B.M., Sebba F. Removal of trace amounts of strontium from aqueous solutions by ion flotation. Continuous scale operation. «J. Appl. Chem.», v. 16, 1966, N 10.
56. Grieves R.B., Schwarz S.M. Continuous foam flotation for water clarification. «J. Amer. Water Works Assoc.», v. 58, 1966, N 9.
57. Grieves R.B., Schwarz S.M. Continuous ion flotation of di chromate. «Amer. Inst. Chem. Eng. J.», v. 12, 1966, N 4.
58. Паршиков И.А. Фракционирование водных растворов желатины пенным методом. «Коллоидный журнал», т. 28, № 5, 1966, 54.
59. Sebba F. Ion flotation. Amsterdam – London – New-York, Elsevier Publ. Co., 1962.
60. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Простейшая модель процесса флотоэкстракции. Тр. V научн.-техн. Сессии ин-та Механообр, т. I. Л. 1967, стр. 800-814.
61. Lemlich R. Adsorbable methods. «Chem. Engng.», v. 73, 1966, N 21.
62. Dognon A. Quelques applications de la methode des mousses en biologie medicale. «Chim. Analyt.», t. 39, 1957, N 2.