

На правах рукописи



РЕУТОВ Дмитрий Сергеевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ
МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель кандидат технических наук
Крашенинин Алексей Геннадьевич

Официальные оппоненты: Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов, г. Екатеринбург

Колмачихина Ольга Борисовна,
кандидат технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры металлургии цветных металлов, г. Екатеринбург

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Защита состоится «28» сентября 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Салина Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время большая часть металлургических предприятий работают по технологиям, разработанным для получения цветных металлов из руд и концентратов. Увеличение производства и потребления цветных металлов влияет на рост образования отходов, таких как металлургические шлаки, которые хранят в специальных отвалохранилищах вблизи металлургических предприятий. Это связано не только с увеличением производства цветных металлов, но и со снижением содержания ценных компонентов в руде.

Значительный объем шлаков, образующихся на предприятиях медной промышленности, определяет актуальность проблемы их рационального использования. В последние годы горно-металлургическими компаниями уделяется внимание переработке старогодних и вновь образующихся отходов металлургического производства. Отходы медеплавильного производства, в частности отвальные медные шлаки, можно считать дополнительным источником металлов, например, меди и цинка. Под отвалы заняты десятки тысяч гектаров земли, на содержание отвальных хозяйств тратятся большие средства. В настоящее время остро встает вопрос поиска новых альтернативных способов переработки бедного и некондиционного сырья.

В отвалах шлака медеплавильных предприятий сконцентрирован значительный объем полезных компонентов, что позволяет оценивать их как перспективное техногенное сырье для вторичной металлургической переработки и обогащения. Данный техногенный ресурс исчисляется сотнями тысяч тонн, содержит десятки тысяч тонн цветных металлов, что позволяет эти скопления относить к техногенным месторождениям. Металлургические заводы медной промышленности Урала (ППМ ОАО «Уралэлектромедь» (г. Кировград), ЗАО «Карабашмедь» (г. Карабаш), ОАО «Святогор» (г. Красноуральск), ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) (г. Ревда)) по данным на 2012 год накопили свыше 110 млн т шлаков, в которых на тот момент содержалось 410 тыс. т меди, 2,56 млн т цинка, 1,09 млн т серы, 30,8 млн т железа и эти объемы шлаков постоянно пополняются.

В соответствии с государственной классификацией, медеплавильные шлаки относятся к техногенным материалам – отходам производства 4 и 5-го класса опасности. Тем не менее, отвалы медеплавильных шлаков и отходы их вторичной флотационной переработки являются долгосрочным источником загрязнения природных вод, почв и растительности за счет самопроизвольного выщелачивания меди, цинка, свинца, мышьяка и других металлов водными растворами.

В почвах, погребенных под отвалами, происходит ощутимая геохимическая трансформация. Так, в почвах, погребенных более 20 лет назад, происходит сильное окисление всей толщи профиля (рН – до 3,5-4,0), разрушаются почвенные коллоиды. Нарушается почвенный поглощающий комплекс, увеличивается подвижность органического вещества. Горизонты почв обогащаются компонентами, глубина проникновения которых для различных химических элементов неодинакова. Все это свидетельствует о подвижности химических элементов в отвалах, которые часто практически не изолированы от

водных систем и могут оказывать отрицательное воздействие на подземные воды. В связи с этим, хранение медеплавильных шлаков и продуктов их вторичной переработки требует специальных инженерных сооружений.

Экологическая ситуация, обусловленная размещением отходов медеплавильного производства более чем на 25 % территории Уральского экономического района, оценивается как кризисная.

В настоящее время металлургические предприятия (ЗАО «Карабашмедь», ОАО «СУМЗ» и др.) ведут переработку медеплавильных шлаков в качестве вторичного источника меди. Технология заключается в дроблении шлака с последующим флотационным получением медного концентрата. При этом в качестве отхода накапливаются тонкодисперсный материал – хвосты флотации медеплавильных шлаков. Их геохимические и экологические свойства изучены недостаточно и невозможно однозначно классифицировать хвосты как безопасные отходы. В накопленных объемах хвостов ОАО «СУМЗ» (более 10 млн т) сконцентрировано около 140 тыс. т цинка, 43 тыс. т меди и 43 тыс. т свинца, 3,5 млн т железа, что является основанием для рассмотрения данного отхода в качестве потенциального техногенного сырья.

Степень разработанности темы исследования. Сведений о хвостах флотации медеплавильных шлаков крайне мало, но так как после обогащения флотацией минеральный состав хвостов схож с первичными медеплавильными шлаками, возможно, использовать данные о способах переработки медеплавильных шлаков. В частности, многочисленными отечественными и зарубежными учеными изучены пирометаллургические способы обеднения и переработки медеплавильных шлаков. Однако, низкое содержание Cu и Zn в хвостах флотации, вызывает необходимость поиска менее энергозатратных способов переработки данного технологического сырья.

В научной литературе недостаточно сведений по свойствам замещенных железосодержащих минералов, а также физико-химическим свойствам цинксодержащего железистого стекла и их связи с гипергенными процессами.

Объект исследования – хвосты флотации медеплавильных шлаков.

Предмет исследования – физико-химические процессы, протекающие в процессе выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков, взаимосвязь состава и свойств сырья, продуктов переработки с параметрами и показателями металлургических переделов.

Цель работы – научное обоснование и разработка технологии гидromеталлургической переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков.

Задачи исследования:

- изучить гранулометрический, химический и фазовый состав хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- изучить магнитные свойства хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- определить оптимальные условия выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков с последующим извлечением цветных металлов из растворов;
- обосновать технологическую схему утилизации хвостов флотации медеплавильных шлаков с получением товарных продуктов.

Научная новизна

- впервые изучена кинетика растворения ферритов меди и цинка в водных растворах серной кислоты методом вращающегося диска;
- построены зависимости скорости растворения ферритов меди и цинка от скорости вращения диска и различной концентрации серной кислоты;
- рассчитана величина экспериментальной (кажущейся) энергии активации процесса растворения ферритов меди и цинка в водном растворе серной кислоты;
- определены режимы растворения ферритов меди и цинка в водном растворе серной кислоты;
- проведен расчет экспериментальной константы скорости растворения и получено кинетическое уравнение процесса растворения ферритов меди и цинка.

Теоретическая и практическая значимость работы

- предложен способ переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- обоснованы режимные параметры, обеспечивающие высокую степень извлечения цветных металлов из хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- разработана технологическая схема переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков с получением товарных продуктов.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием специализированного оборудования центра коллективного пользования «Урал–М» и методик экспериментов, обеспечивающих воспроизводимость результатов. Химические анализы выполнены на приборе OPTIMA 2100 атомно – эмиссионной спектроскопии, на приборе Hitachi – Z8000 атомно-абсорбционной спектроскопии и на приборе ELAN 9000 атомно-эмиссионным методом с индукционной плазмой с помощью аттестованных методик. Рентгенофазовые исследования проводились на установке D8 ADVANCE (Bruker AXS) и дифрактометре типа Дрон – 2. Для идентификации кристаллических фаз использовалась база данных JCPDS (PDFWIN) и MinCryst (ИЭМ РАН). Исследование структурных особенностей стекол выполнено методом спектроскопии КР. Для регистрации спектров КР использовался спектрометр Horiba Jobin Yvon HR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Лабораторные эксперименты по нагреву и спеканию образцов проведены на стандартном оборудовании (муфельная печь). Эксперименты по поиску оптимальных условий выщелачивания и изучения растворения ферритов меди и цинка проведены с использованием перемешивающего устройства ПЭ-8100 с блоком управления, рН-метра Seven Multi (Mettler Toledo), водяной бани с терморегулятором.

Положения, выносимые на защиту

- результаты изучения гранулометрического, химического и фазового состава хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- результаты изучения кинетики растворения ферритов меди и цинка методом вращающегося диска в водных растворах серной кислоты;
- условия выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков;
- технологическая схема переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков.

Достоверность полученных результатов в работе обеспечивается комплексным подходом к получению и анализу результатов, использованием современного сертифицированного научного оборудования центров коллективного пользования, апробацией результатов работы на международных и российских конференциях, публикацией результатов в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: I Научно-техническая конференция с международным участием «Твёрдые полезные ископаемые: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений» (Екатеринбург, 2012); IX Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы экологии» (Тула, 2013); XV научный семинар «Минералогия техногенеза–2014» (Миасс, 2014); VIII Всероссийская молодежная научно-практическая конференция по проблемам недропользования (Екатеринбург, 2014); IX Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Проблемы недропользования» (Екатеринбург, 2015); Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015); Научно-практическая конференция с международным участием «Геотехнологические методы освоения месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2015); Научно-техническая конференция в рамках VI Уральского горнопромышленного форума «Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2015); III Международная молодёжная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016 (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); XXIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2018).

Личный вклад автора. Изложенные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии: анализ литературных данных, планирование и непосредственное выполнение лабораторных экспериментов, обработка и анализ результатов, формулирование выводов, подготовка материалов к опубликованию.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 11 тезисов докладов и статей в научных сборниках.

Связь диссертации с планами НИР. Работа проводилась в рамках проектов: Программа фундаментальных исследований УрО РАН 12-П-35-2020, Программа фундаментальных исследований УрО РАН 15-11-3-8 (АААА-А17-117011810029-5), РФФИ № 16-35-00169 (АААА-А16-116020210033-1).

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов п. 1 «Рудное, нерудное и энергетическое сырье», п. 2 «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных,

сульфидных, хлоридных систем», п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 13 «Гидрометаллургические процессы и агрегаты», п. 14 «Металлургические шлаки и их использование».

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, изложена на 95 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков, 32 таблицы, список использованных источников включает 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна, научное и практическое значение работы.

В первой главе выполнен анализ литературных данных о современном состоянии переработки медеплавильных шлаков. Дана характеристика медеплавильных шлаков и рассмотрены основные технологии их переработки гидрометаллургическими, пирометаллургическими и комбинированными способами. Актуальность исследований по поиску новой технологии комплексной переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков обусловлена следующими факторами:

1. В отвалах шлака медеплавильных заводов сконцентрирован значительный объем полезных компонентов, что позволяет их оценивать, как перспективное техногенное сырье для вторичной металлургической переработки и обогащения.

2. К настоящему времени разработано множество способов обеднения и переработки медеплавильных шлаков. Из-за низкого содержания ценных компонентов в хвостах флотации медеплавильных шлаков, возникает необходимость поиска менее энергозатратной технологии переработки этого вида отхода.

3. Хвосты флотации медеплавильных шлаков отнесены к IV классу опасности. Принудительное выщелачивание позволит решить две задачи: расширить сырьевую базу производства металлов и строительных материалов, а также улучшить экологическую ситуацию в местах складирования медеплавильных шлаков.

Требуется провести разработку научных основ безотходного гидрометаллургического способа извлечения меди и цинка из хвостов флотации медеплавильных шлаков, которая включает в себя исследование кинетики растворения синтезированных ферритов меди и цинка методом вращающегося диска, растворимости стеклообразной фазы, поиск условий агитационного выщелачивания хвостов, извлечение ценных элементов из растворов, построение технологической схемы переработки хвостов с утилизацией минерального остатка.

Во второй главе содержатся результаты исследований фазового, химического и гранулометрического состава хвостов флотации медеплавильных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗа) (Таблицы 1, 2, 3). Химический анализ выполнен в лаборатории аналитической химии на приборе ОРТИМА 2100 методом атомно – эмиссионной спектроскопии и на приборе

Z8000 атомно-абсорбционной спектроскопии. Рентгенофазовые исследования проводились на установке D8 ADVANCE (Bruker AXS) и дифрактометре типа Дрон. Гранулометрический состав определяли по стандартной методике сухим способом, с применением набора лабораторных сит (ГОСТ 3584-72).

Таблица 1 – Гранулометрический состав хвостов, %

Фракция, мм	Выход, %
-0,21 + 0,10	1,1 – 4,1
-0,1 + 0,05	21 – 30
-0,05	69 – 75

Таблица 2 – Данные химического анализа хвостов (мас.%)

Элемент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO
Содержание	31,90	4,94	7,7	40,5	0,09	4,16	1,22
Элемент	P ₂ O ₅	Cu	Zn	Pb	Fe _{мет}	Fe _{общ}	–
Содержание	0,09	0,51	3,94	0,18	0,14	37,0	–

Таблица 3 – Фазовый состав хвостов (мас.%)

Соединение	Массовая доля, %
Фаялит Fe ₂ SiO ₄	56,4
Геденбергит CaMg _{0,34} Fe _{0,66} Si ₂ O ₆	23,2
Ферриты (Zn-Cu-Mg)Fe ₂ O ₄	14,8
Сфалерит ZnS	1,5
Кварц SiO ₂	4,1
Итого	100

Хвосты флотации представляют собой сложные минеральные комплексы, отличающиеся повышенным содержанием цинка (около 4 мас.%) с соотношением Zn/Cu = 7,5. Данные хвосты близки к вулканическим образованиям, но по минеральному и химическому составу не имеют природных аналогов. Основная масса меди и цинка сосредоточена в ферритах.

Третья глава посвящена изучению кинетики растворения ферритов меди и цинка. Проанализированы основные способы производства ферритов. Описана методика проведения экспериментов. Закономерности растворения ферритов меди и цинка в сернокислых растворах исследованы методом вращающегося диска.

Основные реакции процесса:



Экспериментальные скорости растворения рассчитывали по кинетическим кривым, выражающим зависимость количества перешедшей в раствор меди (цинка) с единицы поверхности от продолжительности растворения (моль·см⁻²·с⁻¹). Установлено, что с повышением концентрации серной кислоты и температуры, скорость растворения феррита меди увеличивается, скорость перемешивания не влияет на степень извлечения металлов в раствор (рисунок 1, 2).

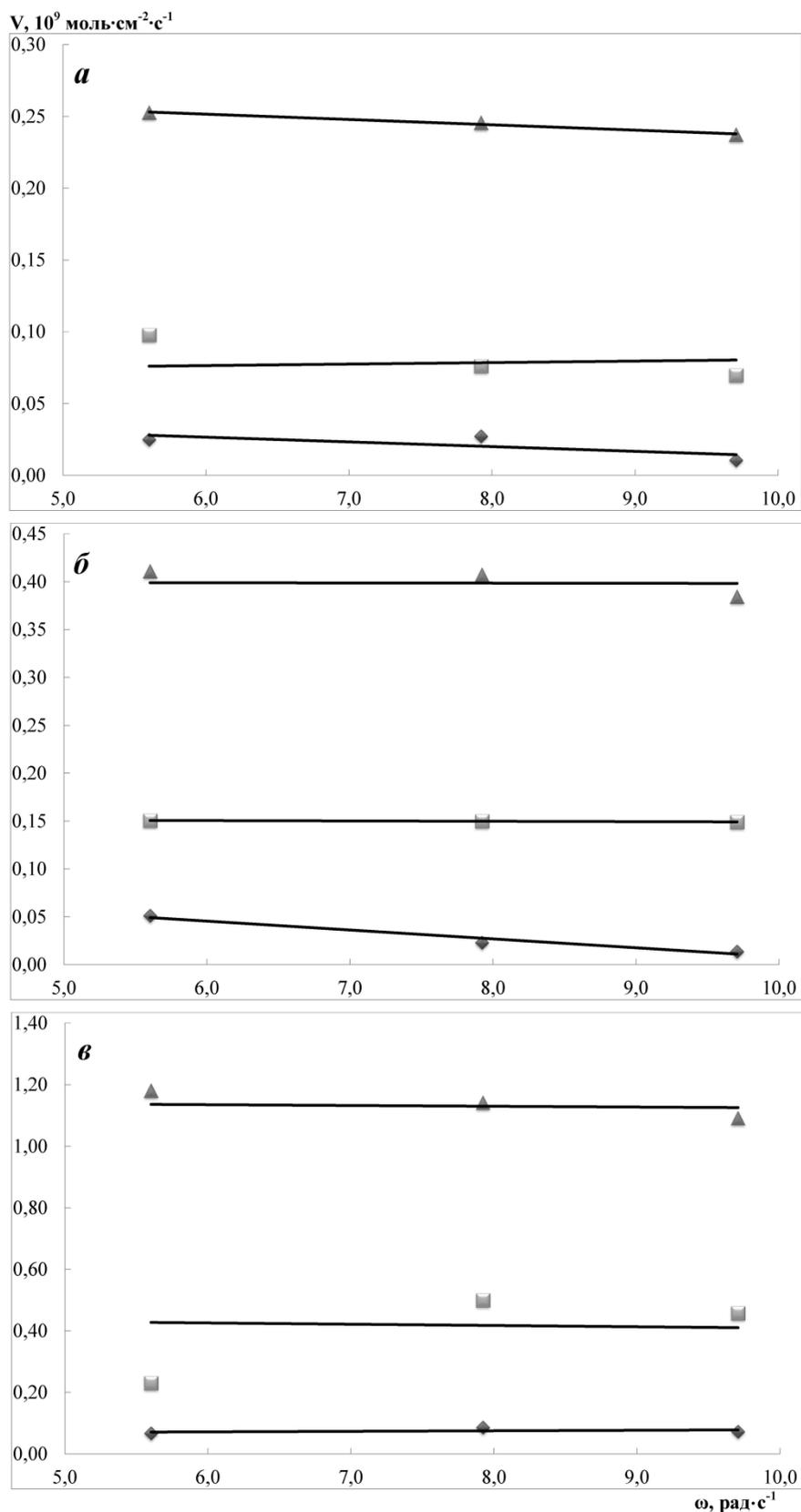


Рисунок 1 – Зависимость скорости растворения феррита меди (V) от скорости вращения диска (ω) при различных концентрациях серной кислоты, г/дм³: а – 7; б – 15; в – 40 и температурах, °C: \blacklozenge – 25, \blacksquare – 45, \blacktriangle – 65

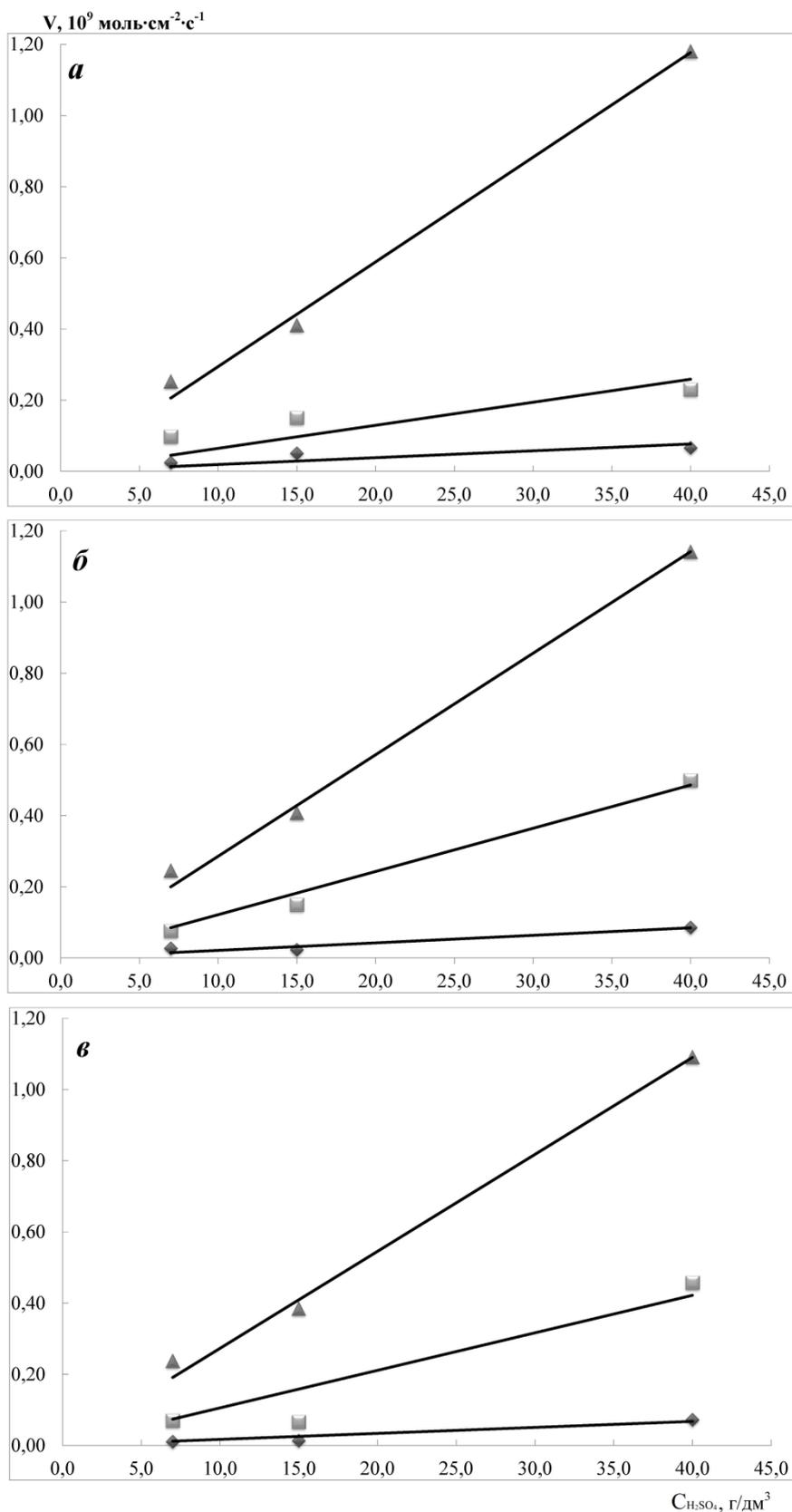


Рисунок 2 – Зависимость скорости растворения феррита меди (V) от концентрации серной кислоты (C) при различных скоростях вращения диска, $\text{рад} \cdot \text{с}^{-1}$: а – 5,6; б – 7,9; в – 9,7 и температуре, $^{\circ}\text{C}$: ◆ – 25, ■ – 45, ▲ – 65

Экспериментальная энергия активации более 50 кДж/моль. Основным показателем режима процесса является не только величина энергии активации, но и интенсивность массообмена. Из этого следует, что реакция протекает в кинетическом режиме, т.е. скорость растворения зависит от скорости химической реакции. Порядок реакции по серной кислоте близок к 1 (Таблица 4).

Таблица 4 – Расчет порядка реакции растворения феррита меди по серной кислоте

T, K	$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	$V, \cdot 10^9$ моль·см ⁻² ·с ⁻¹	$\lg(C_2/C_1)$	$\lg(V_2/V_1)$	m	Среднее значение m
298	7	0,0105	1,74	1,92	1,1	1,01
	40	0,0719				
318	7	0,0696	1,74	1,88	1,08	
	40	0,4572				
338	7	0,2372	1,74	1,52	0,87	
	40	1,0909				

Расчет экспериментальной константы скорости растворения феррита меди по формулам (3 и 4) представлен в таблице 5.

$$K_3 = V/C_{H_2SO_4}, \quad (3)$$

где K_3 – константа скорости, дм³·см⁻²·с⁻¹; V – скорость растворения феррита меди, моль·см⁻²·с⁻¹; $C_{H_2SO_4}$ – концентрация растворителя, моль/дм³.

$$K_0 = K_3 / e^{(-E/RT)}, \quad (4)$$

где K_0 – константа скорости в кинетическом уравнении, дм³·см⁻²·с⁻¹.

Таблица 5 – Расчет экспериментальной константы скорости растворения CuFe₂O₄

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	T, °C	$E_{CuFe_2O_4}$, кДж/моль	Значение $K_3, \cdot 10^9$, дм ³ ·см ⁻² ·с ⁻¹	Значение K_0 , дм ³ ·см ⁻² ·с ⁻¹
7	25	52,9	0,30	0,56
	45		1,16	0,56
	65		3,56	0,53
15	25	57,5	0,20	1,07
	45		0,81	1,06
	65		2,67	1,01
40	25	56,7	0,19	1,64
	45		0,79	1,62
	65		2,84	1,63

По результатам обработки опытов, проведенных в различных условиях, значения K_0 для кинетического режима растворения феррита меди составил $(1,07 \pm 0,37) \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Общий вид кинетического уравнения:

$$v = K_0 \cdot (0,001 \cdot C)^m \cdot \exp \frac{-E}{RT}, \quad (5)$$

где v – удельная скорость растворения, моль/см²·с;

K_0 – константа скорости, дм³·см⁻²·с⁻¹;

m – порядок реакции по растворителю;

C – концентрация растворителя, моль/дм³;

E – кажущаяся энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град.) (8,314);

T – температура, К.

Кинетическое уравнение процесса растворения феррита меди:

$$v = 1,07 \cdot (0,001 \cdot C)^1 \cdot \exp \frac{-E}{RT}. \quad (6)$$

Скорость растворения феррита цинка с повышением концентрации серной кислоты, температуры и скорости вращения образца увеличивается (Рисунки 3, 4). Экспериментальная энергия активации определена равной менее 30 кДж/моль. Из этого следует, что реакция растворения феррита цинка протекает в диффузионном режиме. Исходя из коэффициентов диффузии H₂SO₄ и ZnSO₄ 2,65 и 0,78·10⁻⁵ см²·с⁻¹ соответственно, можно сделать предположение, что диффузионный процесс контролируется скоростью отвода продукта реакции ZnSO₄ от поверхности диска в объем раствора. Порядок реакции по серной кислоте близок к 1 (Таблица 6).

Таблица 6 – Расчет порядка реакции растворения феррита цинка по серной кислоте

Т, К	C _{H2SO4} , г/дм ³	V, ·10 ⁹ моль·см ⁻² ·с ⁻¹	lg(C ₂ /C ₁)	lg(V ₂ /V ₁)	m	Среднее значение m
298	7	0,00071	1,74	2,69	1,55	0,84
	40	0,01050				
318	7	0,00106	1,74	0,8	0,46	
	40	0,00236				
338	7	0,00108	1,74	0,91	0,52	
	40	0,00270				

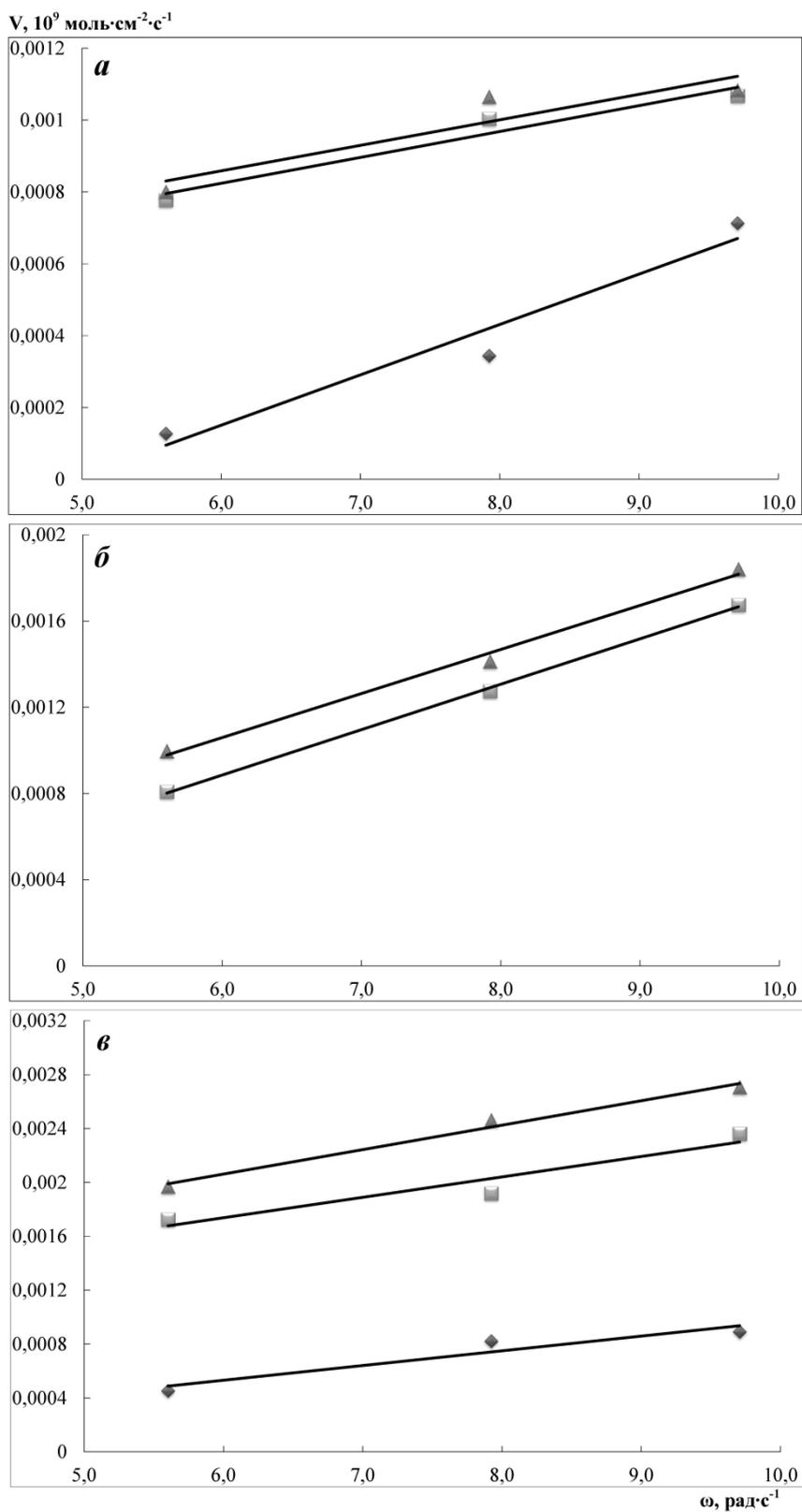


Рисунок 3 – Зависимость скорости растворения феррита цинка (V) от скорости вращения диска (ω) при различных концентрациях серной кислоты, г/дм³: а – 7; б – 15; в – 40 и температурах, °C: ◆ – 25, ■ – 45, ▲ – 65

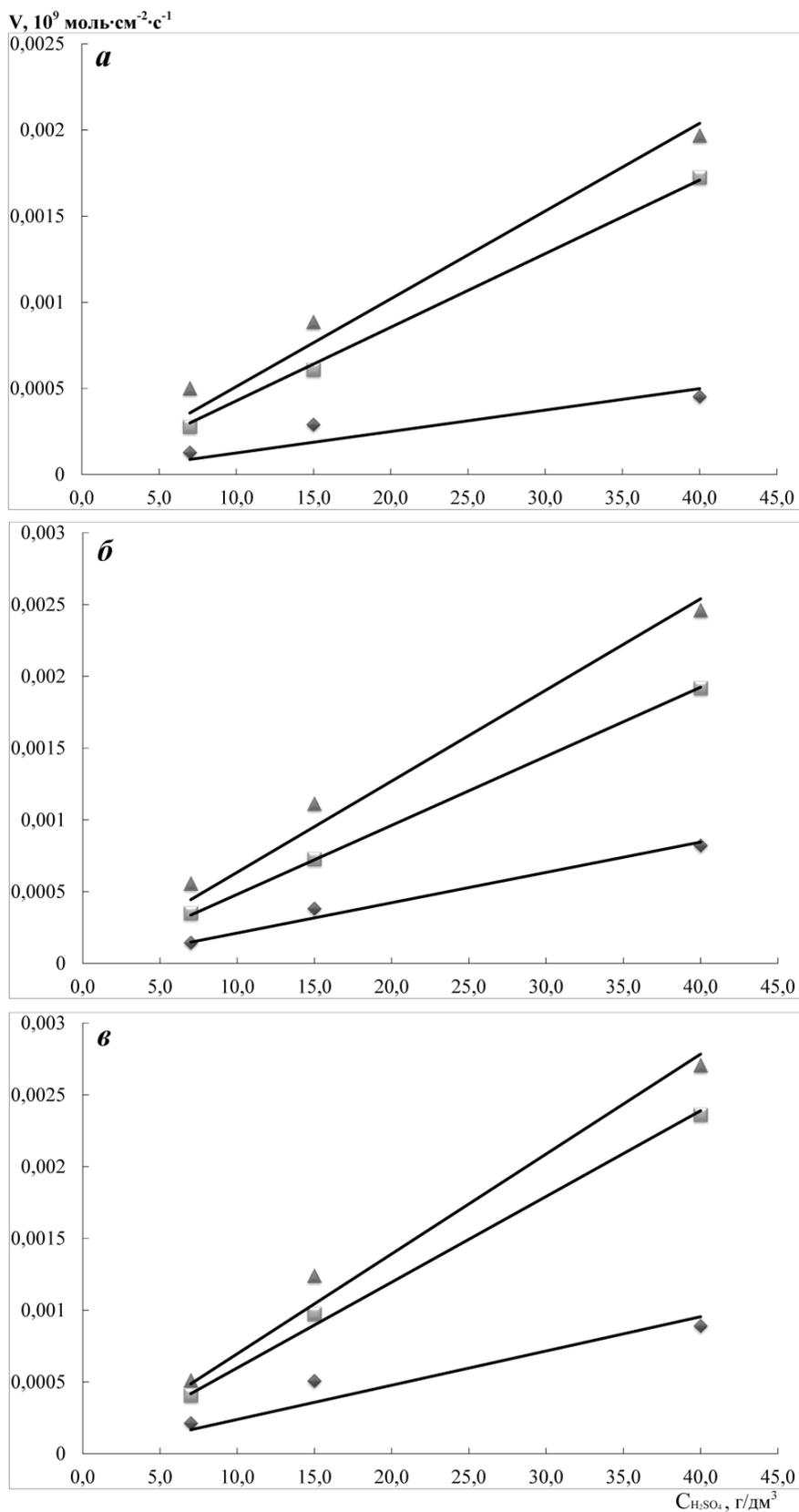


Рисунок 4 – Зависимость скорости растворения феррита цинка (V) от концентрации серной кислоты (C) при различных скоростях вращения диска, $\text{рад} \cdot \text{с}^{-1}$: а – 5,6; б – 7,9; в – 9,7 и температуре, $^{\circ}\text{C}$: \blacklozenge – 25, \blacksquare – 45, \blacktriangle – 65

Результаты расчета экспериментальной константы скорости растворения феррита цинка по формулам (7 и 8) представлены в таблице 7.

$$K_{\text{Э}} = V / (C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot n^{0,5}), \quad (7)$$

где $K_{\text{Э}}$ – константа скорости; V – скорость растворения феррита меди, моль·см⁻²·с⁻¹; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрация растворителя, моль/дм³, $n^{0,5}$ – скорость вращения диска, рад·с⁻¹.

$$K_0 = K_{\text{Э}} / e^{(-E/RT)}, \quad (8)$$

где K_0 – константа скорости в кинетическом уравнении, дм³·см⁻²·рад^{-0,5}·с^{-0,5}.

Таблица 7 – Расчет экспериментальной константы скорости растворения ZnFe₂O₄

C _{H2SO4} , г/дм ³	T, °C	E _{ZnFe2O4} , кДж/моль	Значение K _Э , · 10 ⁶ дм ³ ·см ⁻² ·рад ^{-0,5} ·с ^{-0,5}	Значение K ₀ , 10 ⁻² дм ³ ·см ⁻² ·рад ^{-0,5} ·с ^{-0,5}
7	25	23,4	1,93	2,45
	45		4,89	3,43
	65		5,07	2,10
15	25	23,6	1,37	1,85
	45		2,59	1,93
	65		2,96	1,30
40	25	25,5	0,64	1,87
	45		1,81	2,76
	65		2,14	1,85

По результатам обработки опытов, проведенных в различных условиях, значения K_0 для диффузионного режима растворения феррита цинка составил $(2,17 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$ дм³·см⁻²·рад^{-0,5}·с^{-0,5}.

Кинетическое уравнение процесса растворения феррита цинка:

$$v = 2,17 \cdot 10^{-2} \cdot (0,001 \cdot C)^1 \cdot \exp \frac{-E}{RT} \quad (9)$$

Полученные данные говорят о необходимости использования повышенной температуры, концентрации серной кислоты и интенсивности массообмена учтены при последующей разработке технологической схемы переработки хвостов флотации гидрометаллургическим способом.

Четвертая глава посвящена исследованию агитационного выщелачивания хвостов флотации с последующим получением концентратов и минерального остатка.

В таблицах 8, 9 и 10 приведены полученные данные по извлечению (ϵ) меди и цинка при различных концентрациях кислот Т:Ж=1:4, продолжительностью выщелачивания 3ч, T=90 °C.

Таблица 8 – Извлечение меди и цинка из хвостов в водный раствор серной кислоты

Исходная концентрация, г/дм ³	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{Zn} , %	pH
106	12,24	34,90	2,35
290	57,17	70,28	0,65
697	62,45	76,44	0,6
1252	55,05	58,66	0,48
1799	59,92	74,06	-1,3

Таблица 9 – Извлечение меди и цинка из хвостов в водном растворе азотной кислоты

Исходная концентрация, г/дм ³	$\epsilon_{Cu}, \%$	$\epsilon_{Zn}, \%$	pH
5	15,85	19,49	2,2
10	–	18,54	2,1
25	–	20,39	2,01
50	17,48	25,012	1,92
200	16,63	28,04	<1

Таблица 10 – Извлечение меди и цинка из хвостов в водном растворе соляной кислоты

Исходная концентрация, г/дм ³	$\epsilon_{Cu}, \%$	$\epsilon_{Zn}, \%$	pH
5	20,84	12,66	2,4
15	–	17,43	2,3
25	21,08	–	2,17
50	46,24	22,15	1,8
200	31,23	13,35	<1

По полученным данным можно судить о том, что извлечение меди и цинка в раствор при испытанных концентрациях в солянокислой и азотнокислой средах в несколько раз меньше, чем в сернокислой среде. Также, на выбор агента влияет то, что при выщелачивании азотной и соляной кислотами, образуется силикатная фаза, которая препятствует фильтрации раствора.

Далее исследовали зависимость извлечения металлов от концентрации водного раствора серной кислоты (100 – 700 г/дм³), температуры раствора (20 – 90°С), соотношения твердого к жидкому (Т:Ж) (1:2 – 1:4) и продолжительности выщелачивания (1 – 15ч) (Таблицы 11-14).

Таблица 11 – Извлечение меди и цинка в раствор из хвостов флотации в зависимости от начальной концентрации водного раствора серной кислоты (Т=90°С, Т:Ж=1:4, $\tau=3$ ч)

Концентрация, г/дм ³	$\epsilon_{Cu}, \%$	$\epsilon_{Zn}, \%$	pH
100	2,70	28,35	2,35
300	52,51	67,29	0,65
700	52,35	69,47	0,53

Таблица 12 – Извлечение меди и цинка в раствор из хвостов флотации в зависимости от температуры выщелачивания хвостов флотации ($C_{H_2SO_4}=300$ г/дм³, Т:Ж=1:4, $\tau=3$ ч)

Температура, °С	$\epsilon_{Cu}, \%$	$\epsilon_{Zn}, \%$	pH
20	23,78	62,95	–
60	42,41	71,40	–
90	52,51	67,29	0,65

Таблица 13 – Извлечение меди и цинка в раствор из хвостов флотации в зависимости от соотношения Т:Ж ($C_{H_2SO_4}=300$ г/дм³, $\tau=3$ ч, Т=90°С)

Т:Ж	$\epsilon_{Cu}, \%$	$\epsilon_{Zn}, \%$	pH
1:2	39,96	65,90	1,45
1:3	48,40	70,96	0,75
1:4	56,55	72,16	0,65

Таблица 14 – Результаты опытов по определению продолжительности процесса выщелачивания ($C_{H_2SO_4}=300$ г/дм³, $T=90^{\circ}C$, $T:Ж=1:4$)

Продолжительность, ч,	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{Zn} , %	pH
1	51,29	73,15	–
3	52,51	67,29	0,65
5	60,14	76,15	0,85
9	64,53	77,21	0,93
10	65,90	77,92	–
15	73,20	82,11	0,80

В результате экспериментов по выщелачиванию хвостов установлено, что H_2SO_4 является перспективным агентом для выщелачивания меди и цинка. Рекомендуемыми условиями извлечения меди и цинка из хвостов флотации следует принять $T=90^{\circ}C$, концентрацию водного раствора серной кислоты 300 г/дм³, $T:Ж=1:4$, продолжительность не менее 15ч. Извлечение меди и цинка в раствор составляет 73 и 82% соответственно.

После выщелачивания образуются кеки следующего химического состава, %: Cu 0,22; Zn 1,27; Fe 14,2; As 0,084; S 6,65; Si 17,5; Mg 0,28; Mn 0,024; Ca 2,78; Pb 0,18; Sb 0,02; P 0,026; Al 2,86. После прокаливании, с целью удаления связанной воды и SO_2 , остаток предполагается использовать в качестве строительного песка при производстве бетона.

При выщелачивании хвостов флотации получают многокомпонентные растворы, извлечение меди и цинка из которых представляет определенные трудности, т.к. макрокомпонентом в растворах является железо, содержание которого достигает 50 – 80 г/дм³. Выполнен поиск извлечения металлов из растворов несколькими методами: экстракцией, сорбцией, осаждением гидросульфидом натрия и цементацией. Для таких сложных по составу растворов подобных исследований ранее не было.

Использованы экстрагенты АСАО-РТ и ГВИК-59 отечественного производства, Экстракцию с помощью экстрагента АСАО-РТ проводили из растворов, полученных после сернокислого выщелачивания, содержащие, г/дм³: 0,232 Cu; 6,46 Zn; 65,75 Fe. Параметры опытов по экстракции меди: экстрагент АСАО-РТ (25 об:% технического продукта), разбавитель ShellSol, отношение органической фазы к водной 1:1. Режимы и результаты экстракционного процесса представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты экстракции меди экстрагентом АСАО-РТ

Показатель	Экстракция	Реэкстракция
1	2	3
Отношение органической фазы к водной (О:В)	1:1	1:1
Число ступеней	3	3
Продолжительность, мин	15	15
Содержание кислоты в водном растворе, г/дм ³ :		
Начало процесса	pH=2,7	200
Конец процесса	pH=1,8-1,84	pH=-0,1
Содержание меди в органической фазе, г/дм ³ :		
в начале процесса	0,00	0,67

1	2	3
в конце процесса	0,67	0,19
Содержание меди в водной фазе, г/дм ³		
в начале процесса	0,232	0
в конце процесса	0,007	0,163
Извлечение меди в органическую фазу, %	96,89	–
Извлечение меди в водную фазу, %	–	71,6

Данный экстрагент извлекает 96,89 % меди из водной фазы. Реэкстрагировали медь свежими порциями серной кислоты концентрацией 200 г/дм³. Для накопления меди в рафинате следует насыщать реэкстрагент за счет повторного возвращения раствора на стадию реэкстракции, а также увеличить продолжительность стадии реэкстракции для полноты извлечения.

Экстракцию с помощью экстрагента ГВИК – 59 проводили из растворов, полученных после сернокислого выщелачивания хвостов с оборотом растворов с двумя порциями свежей навески (Таблица 16).

Таблица 16 – Экстракция металлов экстрагентом ГВИК – 59

	Cu, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Zn, г/дм ³	V, дм ³	ε _{Cu} , %	ε _{Fe} , %	ε _{Zn} , %	pH
Исходный р-р	0,6	49,9	5,0	0,06	–	–	–	–
Экстракция 1ст	0,035	37,24	4,26	0,06	94,17	25,37	14,80	1,58
Реэкстракция 1	0,484	3,09	2,26	0,02	37,64	7,26	31,94	5M
Реэкстракция 2	0,154	1,69	0,39	0,02				
Экстракция 2ст	0,453	3,5	0,98	0,06	24,50	92,99	80,40	1,7
Реэкстракция 1	0,024	35,3	3,37	0,02	38,55	26,90	30,85	5M
Реэкстракция 2	0,146	2,15	0,35	0,02				

Экстрагент на первой стадии извлекает 94,17%; 25,37%; 14,8%, меди, железа и цинка соответственно из водной фазы. Но, как следует из результатов, на второй стадии органическая фаза насыщается железом и извлечение меди заметно уменьшается. ГВИК – 59 следует признать непригодным для экстракции подобных растворов.

Сорбцию проводили с помощью сорбента Purolite 930 plus в 9 стадий из растворов, полученных после сернокислотного выщелачивания хвостов (Таблица 17).

Таблица 17 – Результаты сорбции металлов сорбентом Purolite 930 plus

	Cu, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Zn, г/дм ³	V, дм ³	ε _{Cu} , %	ε _{Fe} , %	ε _{Zn} , %
1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный р-р	0,58	59,1	5,59	0,36	–	–	–
Сорбция							
1ст	0,3	39,5	3,33	0,04	48,28	33,16	40,43
2ст	0,22	55,6	5,17	0,04	62,07	5,92	7,51
3ст	0,47	59,1	5,46	0,04	18,97	–	2,33
4ст	0,47	58,8	5,46	0,04	18,97	0,51	2,33
5ст	0,5	58,6	5,49	0,04	13,79	0,85	1,79

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5	6	7	8
6ст	0,5	59,1	5,5	0,04	13,79	–	1,61
7ст	0,52	58,6	5,52	0,04	10,34	0,85	1,25
8ст	0,52	58,7	5,6	0,04	10,34	0,68	–
9ст	0,58	59,0	5,59	0,04	–	0,17	–
Суммарное извлечение в орг. фазу					13,02	2,69	5,32
Десорбция	0,34	7,17	1,34	0,08	59,65	57,59	84,01

Данный сорбент за 9 стадий насыщается полностью и имеет емкость по меди 50 г/дм³. Сорбент активно извлекает медь только на первых двух стадиях, но при этом сорбируется и железо. Следовательно, не достигнута селективность извлечения меди из растворов.

Опробован способ осаждения металлов с помощью гидросульфида натрия NaHS. Количество задаваемого NaHS рассчитывали согласно химическим реакциям:



Результаты приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Результаты осаждения металлов гидросульфидом натрия

	Cu, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Zn, мг/дм ³	ε _{Cu} , %	ε _{Fe} , %	ε _{Zn} , %
Исходный р-р	0,38	53,1	662	–	–	–
1 стадия	0,00086	45,8	11,2	99,77	10,99	98,25
2 стадия	0,00028	27,7	1,9	68,30	38,37	85,01
3 стадия	–	16,9	1,2	–	39,36	36,97
4 стадия	–	10,6	0,75	–	38,94	39,20
Суммарное извлечение за 4 стадии				99,92	77,00	99,87

За одну стадию осаждения металлов извлечение составило, %: 99,77 Cu; 10,99 Fe; 98,25 Zn. При этом получен коллективный медно-цинково-железный сульфидный концентрат, мас. %: 4,55 Cu; 7,81 Zn; 87,63 Fe. При последующем добавлении в раствор NaHS происходит постепенное увеличение извлечения Fe в осадок, и после 4-й стадии составляет 77%. При более детальном расчете расхода NaHS по стехиометрии, можно получить селективное разделение меди, цинка и железа.

Цементацию проводили с помощью металлического железа. Основные электрохимические реакции при цементации меди железом из сернокислых растворов следующие:



Одновременно протекают побочные реакции:



На основании данных реакций было посчитано стехиометрическое количество железа для цементации меди. Каждый этап увеличивали количество железа кратно стехиометрии. Результаты приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты цементации меди металлическим железом

	Cu, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Zn, г/дм ³	V, дм ³	ε _{Cu} , %	ε _{Fe} , %	ε _{Zn} , %
Исх. р-р	0,61	35,18	3,5	0,1	–	–	–
Стехиом.	0,33	28,18	3,42	0,102	44,82	18,30	0,33
Стехиом. ·2	0,3	62,6	3,32	0,104	7,31	–	1,02
Стехиом. ·3	0,0042	35,35	3,07	0,106	98,81	42,44	5,75
Стехиом. ·4	0,0035	28,26	3,09	0,108	15,09	18,55	–
Стехиом. ·5	0,0026	27,96	3,07	0,11	24,34	–	–
Суммарное извлечение					99,53	12,58	3,51

По результатам видно, что извлечение меди достигает 99% при избытке железа в 3 раза по стехиометрии. Осадки были сданы на рентгеноструктурный анализ, который показал, что медь выпадает в виде металлической меди и оксида меди (I).

По известному способу «язрозит-процесс» проведена частичная очистка растворов выщелачивания от железа. Способ заключается в окислении Fe³⁺ до Fe²⁺ с помощью пиrolюзита (MnO₂). После окисления железа, в раствор вводили поташ (K₂CO₃) или соду (Na₂CO₃). При этом происходило осаждение железа в виде ярозитов KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ и NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ соответственно. Полученные данные приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты частичной очистки растворов от железа

	Cu, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Zn, г/дм ³	Объем, дм ³	ε _{Cu} , %	ε _{Fe} , %	ε _{Zn} , %
Исх. р-р	0,99	67,3	5,71	0,093	–	–	–
K ₂ CO ₃	0,49	16,45	3,62	0,13	30,81	65,83	11,37
Na ₂ CO ₃	0,35	11,88	2,47	0,11	58,18	79,12	48,83

Для осаждения железа в виде ярозитов более эффективно использование соды, но, в тоже время, извлечение меди и цинка заметно меньше при использовании поташа. Недостатком процесса при использовании соды является низкая фильтрационная способность раствора через нутч-фильтр, но этого можно избежать при использовании другого оборудования, например, фильтр-пресса. Для очистки от примесей осадок ярозита необходимо обработать водным раствором H₂SO₄ (40 г/дм³) с последующим сгущением и фильтрацией.

Известно много способов извлечения цинка из сернокислых растворов: экстракция, сорбция, гидролитическая очистка, электролиз, осаждение гидроксидом натрия. В нашем случае сорбционный метод является приоритетным из-за низких затрат, регенерации сорбента и его селективности по отношению к цинку.

В результате проведенных исследований была сформирована технологическая схема переработки хвостов от флотации медеплавильных шлаков (Рисунок 5).

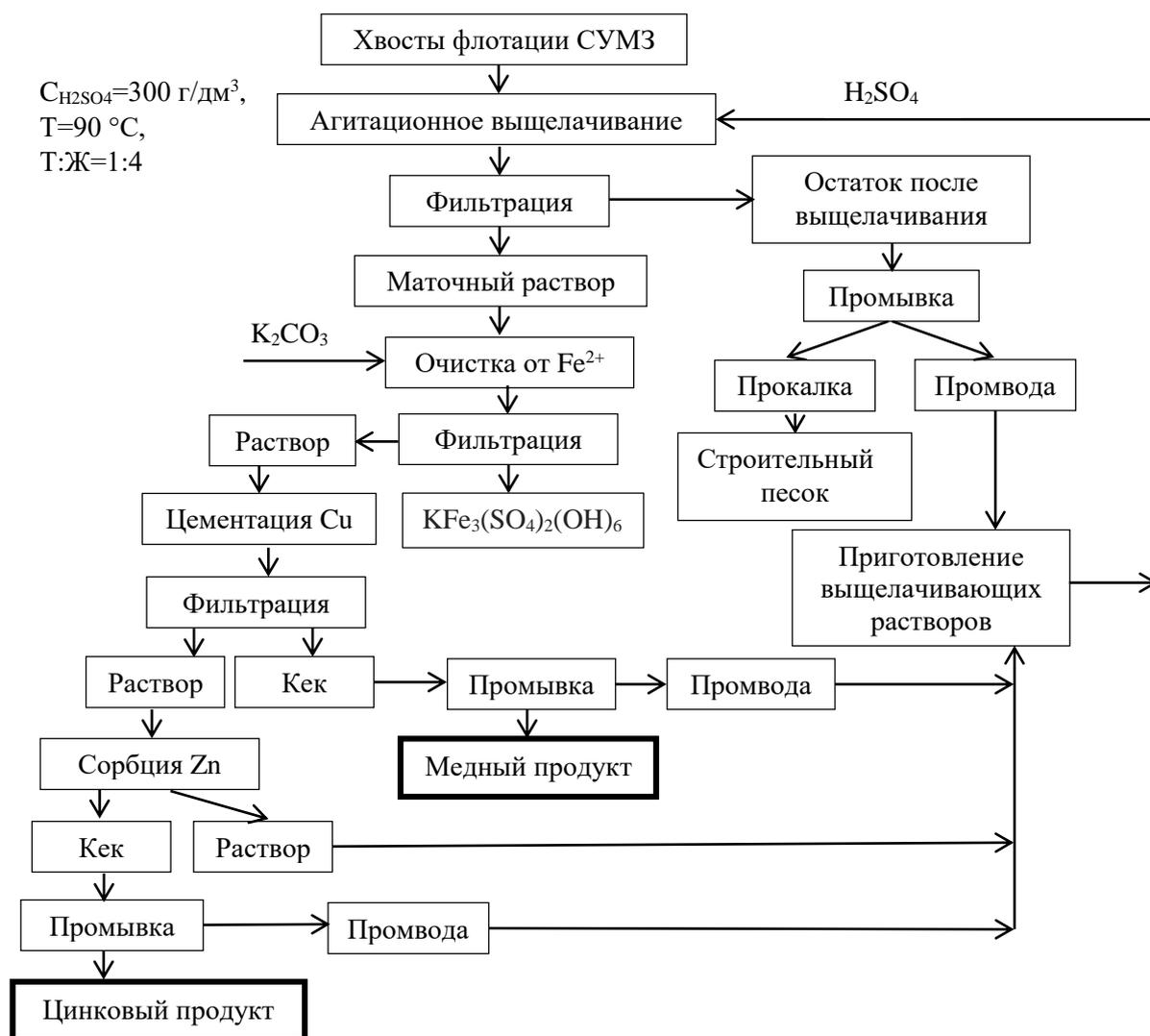


Рисунок 5 – Технологическая схема переработки хвостов от флотации медеплавильных шлаков

Технологическая схема переработки хвостов от флотации предусматривает получение ярозитов, медного и цинкового продукта, а также осадка, который можно использовать для рекультивации земель и включает в себя следующие этапы переработки:

1. Хвосты, полученные после флотации медеплавильных шлаков, содержащие медь в виде ферритов и цинк представленный ферритами, оксидами, сульфидами и силикатами, направляют на агитационное выщелачивание водными растворами серной кислоты при $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрации водного раствора серной кислоты 300 г/дм^3 , $T:Ж=1:4$, продолжительности не менее 15ч и получением продукционных растворов.

2. Продукционные растворы содержат до $0,99\text{ Cu г/дм}^3$; 67 Fe г/дм^3 ; $5,7\text{ Zn г/дм}^3$ и примеси Al, Ca, Si при остаточной кислотности $pH<1$. Раствор направляют на очистку от железа. Для окисления железа используют воздух, обогащенный кислородом, или пиролюзит (MnO_2). В раствор вводят поташ, добавляют свежую

порцию хвостов для нейтрализации до $pH= 1\div 1,5$. Осадок ярозита обрабатывают водным раствором серной кислоты (~ 40 г/дм³), сгущают и фильтруют с промывкой.

3. Далее цементацией селективно осаждают Cu добавлением в раствор металлического железа. Промывной раствор отправляют на доукрепление и выщелачивание хвостов флотации. Продукционный раствор направляют на сорбцию цинка. Точный баланс растворов и осадков следует получить при опытно-промышленной проверке технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании анализа состояния существующих технологий переработки медеплавильных шлаков, обоснована необходимость исследования по разработке технологии переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков.

2. С применением химического, рентгенофазового и ситового анализа изучен химический, фазовый и гранулометрический состав хвостов флотации. Установлено количественное содержание ценных компонентов, мас. %: 0,5 Cu, 4 Zn. Вся медь находится в виде труднорастворимых ферритов. Цинк рассредоточен и представлен ферритами, оксидами, сульфидами и силикатами.

3. Впервые проведены исследования кинетики растворения ферритов меди и цинка в водных растворах серной кислоты методом вращающегося диска. Установлено, что реакция растворения феррита меди протекает в кинетическом режиме, а феррита цинка – в диффузионном.

4. Исследована миграция металлов из хвостов флотации в почву. Полученный результат подтверждает миграцию металлов в водорастворимых формах, как в вертикальном, так и в латеральном направлениях.

5. Проведено поисковое исследование выщелачивания хвостов флотации в серной, азотной и соляной кислоте. Сделан вывод о целесообразности выщелачивания хвостов флотации в водных растворах серной кислоты.

6. Установлены режимы агитационного выщелачивания хвостов флотации в водном растворе серной кислоты. Рекомендованными условиями извлечения меди и цинка из хвостов флотации следует принять $T=90$ °С, концентрацию водного раствора серной кислоты 300 г/дм³, Т:Ж=1:4. продолжительность не менее 15ч. Извлечение меди и цинка при выщелачивании хвостов в водных растворах серной кислоты составило 73 и 82% соответственно.

7. Впервые выполнен поиск извлечения металлов из растворов выщелачивания несколькими методами: экстракцией, сорбцией, осаждением гидросульфидом натрия и цементацией. Получены положительные результаты при осаждении сульфидов меди и цинка гидросульфидом натрия, а также при цементации меди металлическим железом с последующей сорбцией.

8. Ориентировочно представлена технология переработки хвостов флотации.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Данная технология подлежит опробованию в укрупненных условиях с последующим использованием при переработке хвостов флотации медеплавильных шлаков, в которых сконцентрирован значительный объем полезных компонентов. Необходимо определить динамику процессов восстановления природных объектов (почвы, растительности) после взаимодействия

их с остатком после выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков, которая необходима для разработки способа утилизации данных отходов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения феррита цинка методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Цветные металлы. – 2017. – № 11. – С. 12-15.

2. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения феррита меди методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Цветные металлы. – 2018. – № 9. – С. 29-32.

3. Реутов, Д.С. Поиск оптимальных условий сернокислотного выщелачивания для извлечения меди и цинка из хвостов флотации медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44, № 12. – С. 199-203.

4. Изучение скорости растворения ферритов меди и цинка методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 56-62.

5. Котельникова, А.Л. К вопросу рационального использования отходов переработки медеплавильных шлаков / А.Л. Котельникова, В.Ф. Рябинин, Г.Г. Кориневская, Б.Д. Халезов, Д.С. Реутов, В.А. Муфтахов // Недропользование XXI век. – 2014. – № 6 (50). – С. 14-19.

6. Гаврилов, А.С. Извлечение никеля из окисленных никелевых руд кучным выщелачиванием / А.С. Гаврилов, А.Г. Крашенинин, С.А. Петрова, Д.С. Реутов // Metallurg. 2022. – № 5. – С. 84-91.

В других изданиях:

7. Реутов, Д.С. Выщелачивание хвостов флотации, полученных после переработки медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, А.С. Гаврилов // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16, 20 мая, 2016 – Волгоград, 2016. – С. 292-293.

8. Реутов, Д.С. Выщелачивание хвостов флотации, полученных переработкой медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, А.С. Гаврилов, Р.В. Петухов, А.А. Реутова // III Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016, 16-20 мая, 2016 – Екатеринбург, 2016. – С. 420-421.

9. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения феррита меди / Д.С. Реутов, Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, А.С. Гаврилов, Р.В. Петухов, Л.А. Овчинникова, Л.А. Котельникова, Г.Г. Кориневская // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26-30 сентября, 2016 – Екатеринбург, 2016. – Т. 3. – С. 200.

10. Реутов, Д.С. Исследование и изыскание технологии извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, А.Л. Котельникова, Б.Д. Халезов, Г.Г. Кориневская // IX Международная научно-техническая конференции "Современные проблемы экологии". 29 октября, 2013 – Тула, 2013. – С. 49-53.

11. Реутов, Д.С. Поиск технологии извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, А.Л. Котельникова, Б.Д. Халезов, Г.Г. Кориневская // Проблемы недропользования. – 2015. – № 2. – С. 79-84.

12. Реутов, Д.С. Переработка песков, полученных после флотации старогодных медеплавильных шлаков с извлечением меди и цинка и утилизацией минерального остатка / Д.С. Реутов, А.Л. Котельникова, Б.Д. Халезов, Г.Г. Кориневская // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 3-5 июня, 2015. – Екатеринбург, 2015. – С. 339-342.

13. Реутов, Д.С. Поиск оптимальных условий сернокислотного выщелачивания для извлечения меди и цинка из отходов медеплавильного производства / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, А.Л. Котельникова, В.Ф. Рябинин, Г.Г. Кориневская, А.А. Реутова // Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья, 2-4 декабря, 2015. – Екатеринбург, 2015. – С. 142-147.

14. Кориневская, Г.Г. Медеплавильные шлаки и вопросы утилизации минеральных отходов / Г.Г. Кориневская, А.Л. Котельникова, Б.Д. Халезов, Д.С. Реутов, В.А. Муфтахов // Минералогия техногенеза-2014. – Миасс: Имин УрО РАН, 2014. – С. 244 – 250.

15. Реутов, Д.С. Технология извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов, А.Л. Котельникова, Б.Д. Халезов, Г.Г. Кориневская // Проблемы недропользования. – 2014. – № 1. – С.121-126.

16. Котельникова, А.Л. Проблемы экологически безопасного использования и утилизации отходов медеплавильного производства / А.Л. Котельникова, В.Ф. Рябинин, Г.Г. В.А. Кориневская, Муфтахов, О.П. Татарина, Б.Д. Халезов, Д.С. Реутов // Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений», 1-3 октября, 2013. – Екатеринбург, 2013. – С. 88-92.

17. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения ферритов меди и цинка методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады "Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья", 9-18 апреля, 2018. – Екатеринбург, 2018. – С. 268-271.

Подписано в печать 26.07.2022 Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная Печать офсетная Усл.печ.л. 1.5
Заказ № 7453 Тираж 110 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф.2
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17